Wilhelm Hans

# Photochemische Untersuchungen über Bromsilber

1912
Druck von F. Bruckmann A.G.
München

# Photochemische Untersuchungen über Bromsilber.

Von der

Königlichen Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

Doktors der technischen Wissenschaften
(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

ACAD. LUDO BAT. BIBL.

Vorgelegt von

Wilhelm Hans
gepr. Lehramtskandidat aus Augsburg.

Referent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann

Korreferent:
Prof. Dr. Gustav Schultz

Annahme der Dissertation: 8. Juli 1912

1912
Druck von F. Bruckmann A.G., München

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546317_0035

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Prof. Dr. Wilhelm Muthmann und Prof. Dr. Hans Hofer, aufrichtig Dank zu sagen für das rege Interesse bezw. die tatkräftige Unterstützung bei Ausführung vorliegender Arbeit.

Auch danke ich Herrn Dr. Karl Heydenreich verbindlichst für seine mannigfachen Anregungen und praktischen Winke.

# EINLEITUNG.

Alle Silbersalze, namentlich aber Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber, sind lichtempfindlich, d. h. sie werden durch das Licht, besonders durch die violetten und ultravioletten Strahlen des Spektrums, zersetzt; hierbei wird Halogen frei und die Farbe des Salzes bei genügend langer Belichtung schließlich dunkelbraun bis schwarz.

Auf dieser Eigenschaft des Chlorsilbers und Bromsilbers beruht bekanntlich das Photographieren.

Holleman schreibt auf Seite 325 seines Lehrbuches der unorganischen Chemie wie folgt:

„Auf Platten, welche dem Lichte ausgesetzt waren, ist Silbersubbromür ($Ag_2Br$) entstanden, nicht metallisches Silber; denn durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure wird das latente Bild nicht vernichtet.

Beim Exponieren von Bromsilber ohne Gelatine — in der Photographie werden Bromsilber-Gelatineplatten verwendet — entsteht neben Silberbromür freies Brom.

Es wird aber nicht alles Bromsilber zersetzt, sondern es bildet sich ein Gleichgewichtszustand aus:

$$2\,AgBr \rightleftarrows Ag_2Br + Br,$$

welcher um so mehr nach rechts verschoben ist, je intensiver die Belichtung war. Das Licht spielt bei dieser Dissoziation demnach dieselbe Rolle, wie bei anderen Dissoziationen die Wärme."

Heydenreich[1]) fand nun bei seinen Untersuchungen über Silberbromid Tatsachen, welche die Erscheinung der unter dem Einfluß von Lichtstrahlen im Sinne obiger Gleichung teilweise erfolgenden Dissoziation des Brom-

[1]) Dissertation: Photomotorische Untersuchungen von Chlorsilber und Bromsilber, München 1911.

silbers bestätigten. Auf Grund seiner Potentialmessungen konnte er — von einem Ausnahmefall abgesehen — stets auf die Abwesenheit von metallischem Silber schließen.

Bei seinen analytischen Versuchen verwendete Heydenreich als brombindendes Mittel Kalilauge und konnte auf Grund einiger Analysen die Vermutung aussprechen, daß unter dem Einfluß des Lichtes zwischen den Mengen Bromsilber, Belichtungsprodukten und Kalilauge ein (von der Belichtungsdauer unabhängiges) Gleichgewicht sich bilde. (Genügend lange Belichtung selbstverständlich vorausgesetzt.)

Ich stellte mir nun zunächst die Aufgabe, diesen eventuellen Gleichgewichtszustand eingehend zu untersuchen. Es kam hierbei darauf an, eine möglichst große Bromsilbermenge in Kalilauge von bekannter Konzentration intensiv zu belichten. Dies wurde erreicht durch Anwendung großer Lichtstärke und langer Belichtungsdauer, die schließlich so groß gewählt wurde, daß weitere Belichtung eine Veränderung an dem Bromsilber nicht mehr hervorrufen konnte.

Die sich durch die Lichtwirkung an den Substanzen Bromsilber und Kalilauge ergebenden chemischen Veränderungen wurden nach einer gewissen Dauer der Belichtung zunächst auf rein analytischem Wege untersucht.

Durch Variieren der Bromsilbermenge, der Kalilauge-Konzentration und Belichtungszeit konnte ich die Ausbildung des zu erwartenden Gleichgewichtszustandes näher verfolgen.

Zur Ausführung dieser Versuche benützte ich nun eine im Prinzip schon von Heydenreich angegebene Versuchsanordnung, die im folgenden näher beschrieben wird.

## Versuchsanordnung.

Bei den meisten Versuchen wurde ca. 1 g Bromsilber unter Kalilauge belichtet.

Bromsilber und Kalilauge wurden in der Dunkelkammer in einen verschließbaren Glaszylinder eingeführt und dieser

während der Belichtung durch ein Rührwerk in Rotation gebracht. Durch die Zentrifugalkraft wurden die festen Bromsilberteilchen an die Peripherie des Glaszylinders geschleudert und hierdurch das eingeführte Bromsilber möglichst gleichmäßig und in möglichst feiner Verteilung, also mit möglichst großer Oberfläche, den Lichtstrahlen ausgesetzt.

Durch die Belichtung wird aus dem Bromsilber Brom in Freiheit gesetzt, das mit der Kalilauge reagiert, wobei sich Hypobromit bzw. Bromat neben Bromid bilden. Die chemischen Vorgänge können durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:

1. $2\,KOH + 2\,Br = \underset{\text{Hypobromit}}{KOBr} + \underset{\text{Bromid}}{KBr} + H_2O$
2. $6\,KOH + 6\,Br = \underset{\text{Bromat}}{KBrO_3} + 5\,\underset{\text{Bromid}}{KBr} + 3\,H_2O$

Als Lichtquelle diente eine selbstregulierende Differential-Bogenlampe, die mit einer Stromstärke von 10 Amp. brannte. Der Abstand des Lichtbogens von der Horizontalachse des Belichtungsgefäßes betrug bei allen Versuchen 50 cm.

Die durch die Bogenlampe entwickelten Wärmestrahlen wurden durch eine mit destilliertem Wasser gefüllte und vor das rotierende Belichtungsgefäß gestellte Küvette absorbiert.

## Darstellung und Bestimmung der Menge des zur Belichtung verwendeten Bromsilbers.

Für jeden Versuch wurde das Bromsilber aus Silbernitrat und Bromkalium besonders hergestellt.

Zur Belichtung verwendet wurde meist ein Gramm Bromsilber, welches man erhält aus:

0,9047 g Silbernitrat und
0,6338 g Bromkalium.

Ich verwendete aber stets einen kleinen Überschuß von Bromkalium (0,6348 g statt 0,6338 g), um sicher zu sein, daß das gefällte Bromsilber nicht durch Silbernitrat verunreinigt ist.

Die Darstellung des Bromsilbers geschah in der Weise, daß die oben angegebenen Mengen von 0,9047 g Silbernitrat und 0,6348 g Bromkalium in je 40 $cm^3$ destilliertem Wasser gelöst und hierauf in der Dunkelkammer (bei rotem Licht) durch vorsichtiges Eingießen der mit verdünnter Salpetersäure angesäuerten Silbernitratlösung in die Kaliumbromidlösung unter Rühren in der Kälte das Bromsilber quantitativ ausgefällt wurde.

Hierauf ließ ich das frischgefällte Bromsilber unter Lichtabschluß ca. eine Stunde stehen, damit sich der Niederschlag möglichst gut absetzen konnte.

Das erhaltene Bromsilber konnte nicht in gewöhnlicher Weise durch Filtrieren gereinigt werden, sondern es mußte durch Dekantieren ausgewaschen werden, wodurch der Überschuß des Bromkaliums, die zugesetzte Salpetersäure und das durch Umsetzung entstandene Kaliumnitrat entfernt wurden.

Da beim Dekantieren kleine Teile von Bromsilber mitgerissen wurden, sammelte ich das Waschwasser in einem Filtrierstutzen, um die Menge des mitgerissenen Bromsilbers bestimmen zu können.

Nach dem Auswaschen des Bromsilbers wurde dasselbe in feuchtem Zustande aus dem Fällgefäß mit Kalilauge von bestimmter Konzentration in den Belichtungszylinder möglichst quantitativ hinübergespült. Der Belichtungszylinder konnte, von der Bromsilbermenge abgesehen, noch ca. 50 $cm^3$ Kalilauge fassen.

Alle diese Operationen wurden, um eine vorzeitige zersetzende Wirkung der Lichtstrahlen hintanzuhalten, in der Dunkelkammer ausgeführt.

Im Fällgefäß blieben bei dem Überspülen des Bromsilbers in den Belichtungszylinder kleine Teile von Bromsilber hängen.

Diese Bromsilberteilchen kamen, ebenso wie die im vorhin erwähnten Waschwasser vorhandenen Bromsilberpartikelchen, nicht zur Belichtung und wurden daher quantitativ bestimmt.

Zu diesem Zweck wurden diese beiden Bromsilbermengen

auf einem Filter gesammelt, mit destilliertem Wasser ausgewaschen, getrocknet und im Wasserstoffstrom zu Silber reduziert.

Die Reduktion dieser Bromsilbermengen zu Silber führte ich deshalb aus, weil die im Tageslicht auf dem Filter gesammelten Bromsilberteilchen unter dem Einfluß des Lichtes schon eine teilweise Zersetzung durch Abspaltung von Brom erlitten. Hätte ich daher die Bromsilbermenge als solche zur Wägung gebracht, so wäre ein Verlust unvermeidlich gewesen. Durch Wägung der in der Bromsilbermenge enthaltenen Silbermenge, an welcher ein Verlust durch Belichtung nicht eintreten konnte, war die Möglichkeit gegeben, die fragliche Bromsilbermenge genauer, wenn auch rechnerisch, zu finden.

Die der gewogenen Silbermenge entsprechende Bromsilbermenge wurde von der theoretischen Bromsilbermenge (1g) in Abzug gebracht; hierdurch ergab sich die der Belichtung ausgesetzte Bromsilbermenge.

Wie schon eingangs erwähnt, spaltet sich bei der Belichtung aus dem Bromsilber Brom ab, das sich in Form von Hypobromit bezw. Bromat und Bromid in der Lösung vorfindet.

Die abgespaltene Brommenge läßt sich also erfahren, wenn man nach einer gewissen Zeit die Kalilauge bezüglich ihres Bromgehaltes analysiert. Außerdem kann durch Bestimmung des im festen Belichtungsprodukte noch vorhandenen Broms eine Kontrolle ausgeführt werden. Wird diese Bestimmung auch hier durch Reduktion des Belichtungsproduktes mit Wasserstoff ausgeführt, wobei natürlich der entstandene Bromwasserstoff quantitativ zur Absorption gebracht werden muß, so ergibt die Wägung des erhaltenen Silbers überdies auch eine weitere Kontrolle dafür, ob die Berechnung des in die Reaktion eingeführten reinen Silberbromids richtig war.

Bevor ich daher die Versuchsresultate näher schildere, sei das analytische Verfahren beschrieben, durch welches das Belichtungsprodukt analysiert und der Bromgehalt der Kalilauge bestimmt wurde.

## Analyse des Belichtungsproduktes und Bestimmung des Bromgehaltes der Kalilauge.

Nach der Belichtung galt es zunächst, das gebräunte Bromsilber — im folgenden stets als Belichtungsprodukt bezeichnet — von der Kalilauge zu trennen.

Zu diesem Zweck wurde die Lösung durch ein gehärtetes Filter dekantiert, schließlich das Belichtungsprodukt quantitativ auf erwähntes Filter gebracht und mit kaltem destilliertem Wasser ausgewaschen bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion.

Es ist nun nicht ausgeschlossen, daß beim Zusammenbringen von Bromsilber mit Kalilauge eine Bildung von Silberoxyd ($Ag_2O$) in geringem Maße eintritt. Es kann sich zwischen den Substanzen Bromsilber und Kalilauge ein chemisches Gleichgewicht ausbilden, das durch folgende Gleichungen veranschaulicht ist:

a) $2\,AgBr + 2\,KOH \rightleftarrows 2\,AgOH + 2\,KBr$

b) $2\,AgOH = Ag_2O + H_2O$

Selbstverständlich wird diese Umsetzung wegen der geringen Löslichkeit des Bromsilbers nur in ganz untergeordnetem Maßstabe auftreten; sie wird abhängig sein von der Konzentration der Kalilauge. Mit der Zersetzung des Bromsilbers durch das Licht hat diese rein chemische Reaktion nichts zu tun. (Beweis: Versuch VII.)

Da nun bei dieser chemischen Umsetzung von Bromsilber mit Kalilauge auch Bromkalium auftritt, so mußte nach jeder Belichtung analytisch bestimmt werden, wieviel Silberoxyd sich gebildet hatte, um die demselben entsprechende Brommenge von dem Gesamtbromgehalt der Kalilauge in Abzug zu bringen. Hieraus ergab sich die unter dem Einfluß des Lichtes von der Kalilauge aufgenommene Brommenge.

Der Gehalt des Belichtungsproduktes an Silberoxyd ließ sich sehr leicht ermitteln in der Weise, daß dasselbe mit 50%iger Essigsäure extrahiert wurde, wodurch eventuell vorhandenes Silberoxyd in Lösung ging.

Nach mehrstündiger Extraktion wurde mit warmem,

destilliertem Wasser ausgewaschen bis zum Verschwinden der saueren Reaktion.

Die durch Extraktion mit Essigsäure erhaltene Lösung wurde stark konzentriert und hierauf das eventuell in Lösung befindliche Silber mit stark verdünnter Salzsäure als Chlorsilber gefällt. Auch dieses Chlorsilber wurde im Wasserstoffstrom zu Silber reduziert und als solches zur Wägung gebracht. Subtrahiert man dann die dieser Silbermenge theoretisch entsprechende Brommenge von dem Gesamtbromgehalt der Kalilauge, so ergibt sich die Brommenge, welche unter dem Einfluß der Belichtung von der Kalilauge aufgenommen wurde.

Es soll hier die Bemerkung nicht unterlassen werden, daß sehr kleine Mengen von Silberoxyd sich auf diese Weise nicht feststellen lassen, da das Belichtungsprodukt vor dem Auswaschen mit Essigsäure zuerst mit Wasser ausgewaschen werden muß und dadurch solch geringe Mengen von Silberoxyd schon herausgelöst worden sein können.

Das feste Belichtungsprodukt wurde nach der Extraktion mit Essigsäure gewogen und hinsichtlich seines Silber-, bzw. Bromgehaltes analysiert. Es mußte, wie schon früher erwähnt, zum mindesten die dem eingeführten Bromsilber entsprechende Silbermenge, abzüglich der in Silberoxyd übergegangenen, sowie alles von der Kalilauge nicht aufgenommene Brom enthalten.

Die Analyse bestand einfach in der Reduktion des Belichtungsproduktes im Wasserstoffstrom zu Silber und in der Absorption des dabei als Bromwasserstoff freiwerdenden Broms durch festes Ätzkali.

Zu diesem Zweck wurde ein Verbrennungsrohr von ca. 50 cm Länge am einen Ende mit einem Porzellanschiffchen beschickt, welches das fein verteilte Belichtungsprodukt enthielt.

Am anderen Ende des Rohres wurden zwei Porzellanschiffchen eingeführt, in denen sich eine genügende Menge festen Ätzkalis befand. Durch das Verbrennungsrohr wurde nun unter vorsichtigem Erwärmen gereinigter und getrockneter Wasserstoff geleitet, der das Belichtungsprodukt zu

Silber reduzierte, das im Schiffchen zusammensinterte und direkt zur Wägung gebracht wurde. Das im Belichtungsprodukt vorhandene Brom verband sich mit dem Wasserstoff zu Bromwasserstoff, der von dem festen Ätzkali vollständig absorbiert wurde. Nach vollendeter Reduktion des Belichtungsproduktes wurde das in den beiden Schiffchen befindliche Ätzkali in destilliertem Wasser gelöst und hierauf der Bromgehalt dieser Kalilauge quantitativ bestimmt.

Zu diesem Zweck reduzierte ich die Kalilauge mit Zinkstaub, um ganz sicher sämtliches Brom in Form von Kaliumbromid überzuführen. Hierauf fällte ich das Brom aus der mit Salpetersäure versetzten Lösung mit Silbernitrat als Bromsilber, das ich dann im Wasserstoffstrom reduzierte und als Silber zur Wägung brachte.

Aus der gewogenen Silbermenge läßt sich der Bromgehalt des Belichtungsproduktes berechnen.

Dieses Verfahren zur Analyse des Belichtungsproduktes wurde auch schon von Heydenreich angewendet und als exakt konstatiert.

Die quantitative Analyse ergab nun stets, daß das Belichtungsprodukt nur aus Silber und Brom zusammengesetzt ist, so daß andere analytische Operationen wegfielen.

Es erübrigt noch mitzuteilen, auf welche Weise ich die Brommenge ermittelte, welche durch die Belichtung von Bromsilber unter Kalilauge von letzterer aufgenommen wurde. Dies läßt sich auf verschiedene Weise bewerkstelligen:

1. Titrimetrisch.

Die Versuche, das bei der Belichtung abgespaltene und in der Kalilauge befindliche Brom titrimetrisch zu bestimmen, haben sich nicht bewährt. Denn die Brommengen, die bei der Belichtung von der Kalilauge aufgenommen werden, sind sehr gering, weshalb zur Titration Hundertel-Normallösungen verwendet werden müßten.

2. Als Bromsilber gewichtsanalytisch,

entweder durch direkte Wägung oder durch Wägung des Silbers, das bei der Reduktion im Wasserstoffstrom daraus entsteht. Ich entschloß mich aus schon früher angegebenen

Gründen zur letzteren Methode und verfuhr bei der Analyse folgendermaßen:

Die Kalilauge, welche alles durch die Belichtung aus dem Bromsilberausgetretene Brom enthält, wurde mit Zinkstaub in der Wärme eine Stunde reduziert, um Hypobromit bezw. Bromat zu Bromid zu reduzieren.

Der unveränderte Zinkstaub wurde von der Lösung abfiltriert, ausgewaschen bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion und die Lösung mit Salpetersäure angesäuert. Das durch Zusatz von Silbernitrat gefällte Silberbromid wurde hierauf der Reduktion im Wasserstoffstrom unterworfen.

Aus der gewogenen Silbermenge berechnet sich der Bromgehalt der Kalilauge und damit der Bromverlust des belichteten Bromsilbers.

## I. Untersuchungen über die Belichtung von Bromsilber unter Kalilauge.

### Versuch I und II.

Bei Versuch I und II wurde bei Anwendung von halbnormaler Kalilauge zunächst eine Belichtungszeit von je drei Stunden gewählt.

Die Versuchsdaten sind in den drei beigegebenen Tabellen zusammengestellt. (Seite 10.)

Die Menge des in schon angegebener Weise dargestellten Silberbromids betrug 1 g; sie enthält theoretisch 0,5745 g Silber. In der ersten Tabelle sind nun verzeichnet:

a) Der durch Dekantieren und beim Überspülen des Bromsilbers entstandene Verlust an Silber, woraus sich
b) das nicht eingeführte Bromsilber, sowie
c) die wirklich dem Lichte ausgesetzte Bromsilbermenge bezw.
d) die eingeführten Mengen von Silber und
e) von Brom ergeben.

Die zweite Tabelle enthält die Zusammenfassung der

## Tabelle 1.

(Bestimmung der dem Lichte ausgesetzten Bromsilbermenge.)

| Versuchs-No. | Nicht eingeführte Silbermenge | Nicht eingeführtes Bromsilber | Dem Lichte ausgesetztes Bromsilber | Eingeführte Silbermenge | Eingeführte Brommenge |
|---|---|---|---|---|---|
| I | 0,0051 g | 0,0088 g | 0,9912 g | 0,5694 g | 0,4218 g |
| II | 0,0102 g | 0,0177 g | 0,9823 g | 0,5643 g | 0,4180 g |

## Tabelle 2.

(Zusammenfassung der Analysendaten.)

| Versuchs-No. | Gewicht des Belichtungs-Produktes | Silbergehalt des Belichtungs-Produktes | Bei der Brombestimmung des Belichtungs-Produktes erhaltene Silbermenge | Bei der Bestimmung des in die Kalilauge übergegangenen Broms erhaltene Silbermenge | Durch Berechnung erhaltene Brommenge | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | im Belichtungs-Produkt | in der Kalilauge |
| I | 0,9798 g | 0,5684 g | 0,5564 g | 0,0140 g | 0,4122 g | 0,0104 g |
| II | 0,9709 g | 0,5637 g | 0,5495 g | 0,0136 g | 0,4071 g | 0,0101 g |

## Tabelle 3.

(Vergleich und Ergebnis der Analysen-Resultate.)

| Versuchs-No. | Gesamtbrom | | Silbermenge | | Belichtungsprodukt | | Bromverlust (in Prozenten des Bromgehaltes) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | gefund. | eingeführt | gefund. | eingeführt | direkt bestimmt | aus Silber und Brom berechnet | |
| I | 0,4266 g | 0,4218 g | 0,5684 g | 0,5694 g | 0,9798 g | 0,9806 g | 2,47 % |
| II | 0,4172 g | 0,4180 g | 0,5637 g | 0,5643 g | 0,9709 g | 0,9708 g | 2,42 % |

Analysendaten, die dritte Tabelle den Vergleich und das Ergebnis der bei Versuch I und II gewonnenen Analysenresultate.

Aus Beobachtung der Versuche und vorstehenden Tabellen ergibt sich nun Folgendes:

Wird ca. 1 g festes Bromsilber unter halbnormaler Kalilauge (50 $cm^3$) drei Stunden belichtet, so wird das ursprünglich hellgelb gefärbte Bromsilber unter dem Einfluß der Lichtstrahlen dunkelbraun, wobei es ca. 2,45 % seines Bromgehaltes an die halb normale Kalilauge abgibt.

Das dunkle (feste) Belichtungsprodukt besteht, wie die quantitative Analyse ergibt, nur aus Silber und Brom und zwar aus der ursprünglich eingeführten Silbermenge plus der ursprünglichen Brommenge abzüglich derjenigen Brommenge, die von der Kalilauge gebunden, d. h. durch die Belichtung aus dem ursprünglichen Bromsilber in Freiheit gesetzt wurde.

Eine Bildung von Silberoxyd findet in nachweisbaren Mengen nicht statt.

Was die Genauigkeit der quantitativen Analyse bei den Versuchen I und II betrifft, so sei auf Tabelle 3 verwiesen. Es ist klar, daß sämtliches eingeführtes Silber und Brom in der Analyse zurückgewonnen werden muß, was in vorliegenden Versuchen — von den kleinen Versuchsfehlern abgesehen — auch der Fall ist; z. B.

Versuch II

| Eingeführtes Silber | Zurückgewonnenes Silber |
|---|---|
| 0,5643 g | 0,5637 g |
| Eingeführtes Brom | Zurückgewonnenes Brom |
| 0,4180 g | 0,4172 g |

## Versuch III und IV.

Um nun festzustellen, welchen Einfluß die Dauer der Belichtung — bei sonst ganz den gleichen Verhältnissen — auf die Zersetzung des Bromsilbers ausübt, wurde bei den Versuchen III und IV unter Beibehaltung der Versuchsanordnung (= Menge des Bromsilbers, 50 $cm^3$ halb-

## Tabelle 1.

(Bestimmung der dem Lichte ausgesetzten Bromsilbermenge.)

| Versuchs-No. | Nicht eingeführte Silbermenge | Nicht eingeführtes Bromsilber | Dem Lichte ausgesetztes Bromsilber | Eingeführte Silbermenge | Eingeführte Brommenge |
|---|---|---|---|---|---|
| III | 0,0109 g | 0,0190 g | 0,9810 g | 0,5635 g | 0,4175 g |
| IV | 0,0090 g | 0,0157 g | 0,9843 g | 0,5654 g | 0,4189 g |

## Tabelle 2.

(Zusammenfassung der Analysendaten.)

| Versuchs-No. | Gewicht des Belichtungs-produktes | Silbergehalt des Belichtungs-Produktes | Bei der Brombestimmung des Belichtungs-Produktes erhaltene Silbermenge | Bei der Bestimmung des in die Kalilauge übergegangenen Broms erhaltene Silbermenge | Durch Berechnung erhaltene Brommenge | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | im Belichtungs-Produkt | in der Kalilauge |
| III | 0,9703 g | 0,5629 g | 0,5510 g | 0,0133 g | 0,4082 g | 0,0099 g |
| IV | 0,9742 g | 0,5646 g | 0,5521 g | 0,0140 g | 0,4091 g | 0,0104 g |

## Tabelle 3.

(Vergleich und Ergebnis der Analysen-Resultate.)

| Versuchs-No. | Gesamtbrom | | Silbermenge | | Belichtungsprodukt | | Bromverlust (in Prozenten des Bromgehaltes) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | gefunden | eingeführt | gefunden | eingeführt | direkt bestimmt | aus Silber und Brom berechnet | |
| III | 0,4181 g | 0,4175 g | 0,5629 g | 0,5635 g | 0,9703 g | 0,9711 g | 2,37 % |
| IV | 0,4195 g | 0,4189 g | 0,5646 g | 0,5654 g | 0,9742 g | 0,9737 g | 2,43 % |

normale Kalilauge) die doppelte Belichtungszeit, also sechs Stunden gewählt.

Die Versuchsdaten und -Resultate sind in vorstehenden drei Tabellen zusammengestellt.

Aus Versuch III und IV ergibt sich, daß die Zersetzung des Bromsilbers bei Gegenwart von halbnormaler Kalilauge als brombindendes Mittel trotz doppelter Belichtungszeit nicht weiter vor sich geht als dies bei den Versuchen I und II festgestellt wurde.

Die Kalilauge enthielt annähernd dieselbe Brommenge wie bei den Versuchen I und II und das Belichtungsprodukt bestand wiederum nur aus Silber und Brom.

Silberoxyd hatte sich auch bei diesen Versuchen in nachweisbaren Mengen nicht gebildet.

Damit ergibt sich, daß in der Tat im Licht zwischen den Substanzen Silberbromid, halb normaler Kalilauge und den Belichtungsprodukten ein Gleichgewichtszustand sich ausbildet, der bei den angegebenen Bedingungen sicher schon nach drei Stunden eingetreten ist. Nach dieser Zeit sind ca. 2,4—2,5 % des vorhandenen Broms von der halb normalen Kalilauge aufgenommen worden und damit ist die Reaktion zum Stillstand gekommen.

Durch spätere Versuche wurde noch die bis zur Erreichung dieses Gleichgewichtszustandes erforderliche Zeit festgestellt und außerdem untersucht, wie weit die Zersetzung des Bromsilbers (unter den bisherigen Bedingungen) von halber Stunde zu halber Stunde fortschreitet.

### Versuch V.

Dieser Versuch galt der Feststellung der Verhältnisse, die eintreten, wenn die Konzentration der Kalilauge erhöht wird.

Ich wählte bei sonst gleichen Versuchsbedingungen $^1/_1$ normale Kalilauge und eine Belichtungszeit von drei Stunden.

Wie aus umstehenden Tabellen ersichtlich, konnte ich diesmal in der Essigsäure-Extraktion mit verdünnter Salzsäure Silber nachweisen, das quantitativ bestimmt auf die

## Tabelle 1.

(Bestimmung der in den Versuch eingeführten Bromsilbermenge.)

| Versuchs-No. | Nicht eingeführte Silbermenge | Nicht eingeführtes Bromsilber | Dem Lichte ausgesetztes Bromsilber | Eingeführte Silbermenge | Eingeführte Brommenge |
|---|---|---|---|---|---|
| V | 0,0082 g | 0,0143 g | 0,9857 g | 0,5662 g | 0,4195 g |

## Tabelle 2.

(Zusammenfassung der Analysendaten.)

| Versuchs-No. | Gewicht des Belichtungs-Produktes (nach der Extraktion mit Essigsäure) | Silbergehalt der Essigsäure-Extraktion | Silbergehalt des Belichtungs-Produktes | Bei der Brombestimmung des Belichtungsproduktes erhaltene Silbermenge | Bei Bestimmung des in die KOH übergegangenen Broms erhaltene Silbermenge |
|---|---|---|---|---|---|
| V | 0,9657 g | 0,0057 g | 0,5604 g | 0,5474 g | 0,0184 g |

| Versuchs-No. | Dem Silbergehalt der Essigsäure theoretisch entsprechende Brommenge | Durch Berechnung erhaltene Brommenge im Belichtungs-Produkt | Durch Berechnung erhaltene Brommenge in der Kalilauge | Bei Beginn der Belichtung noch unzersetzt vorhandene Bromsilbermenge | Die infolge der Belichtung von der Kalilauge aufgenommene Brommenge |
|---|---|---|---|---|---|
| V | 0,0042 g | 0,4055 g | 0,0136 g | 0,9758 g | 0,0094 g |

## Tabelle 3.

(Vergleich und Ergebnis der Analysenresultate.)

| Versuchs-No. | Gesamtbrom gefunden | Gesamtbrom eingeführt | Silbermenge gefunden | Silbermenge eingeführt |
|---|---|---|---|---|
| V | 0,4191 g | 0,4195 g | 0,5661 g | 0,5662 g |

| Versuchs-No. | Belichtungsprodukt direkt bestimmt | Belichtungsprodukt aus Silber und Brom berechnet | Gehalt des Belichtungs-Produktes an $Ag_2O$ in Gewichtsprozenten | Durch Belichtung verursachter Bromverlust in Prozenten des Bromgehaltes |
|---|---|---|---|---|
| V | 0,9657 g | 0,9659 g | 0,63 % | 2,26 % |

Menge Silberoxyd schließen ließ, die sich durch Umsetzung des Bromsilbers mit der $^1/_1$ normalen Kalilauge gebildet hatte. Im übrigen sei auf beiliegende Tabelle verwiesen.

Zur Erklärung derselben sei noch Folgendes bemerkt:

Aus dem Silbergehalt der Essigsäure-Extraktion (= 0,0057 g = 1,02 % des in den Versuch eingeführten Silbers) berechnete ich die dieser Silbermenge theoretisch entsprechende Brommenge (= 0,0042 g) und konnte so durch Addition beider Werte diejenige Bromsilbermenge berechnen, welche bei der Umwandlung von Bromsilber in Silberoxyd in die Lösung überging, entsprechend der Gleichung:

$$2\,AgBr + 2\,KOH = Ag_2O + H_2O + 2\,KBr.$$

Diese Bromsilbermenge kommt natürlich für die Belichtung als Bromsilber nicht mehr in Betracht.

Von dem Gesamtbromgehalt der $^1/_1$ normalen Kalilauge (= 0,0136 g), die auch das infolge oben angegebener Reaktion gebildete Bromkalium enthielt, wurde durch Subtraktion der dem berechneten Silberoxyd entsprechenden Brommenge (= 0,0042 g) die durch die Wirkung der Belichtung in die Kalilauge gelangte Brommenge gefunden. (0,0136 g — 0,0042 g = 0,0094 g).

Diese Brommenge wurde dann in der letzten Reihe der 3. Tabelle in Prozenten der Brommenge, die dem bei Beginn der Belichtung noch unzersetzt vorhandenen Bromsilber entsprach, ausgedrückt. Im vorliegenden Versuch war diese Bromsilbermenge 0,9857 g — 0,0099 g = 0,9758 g, die ihr entsprechende Brommenge, auf welche der Bromverlust in Prozenten bezogen wurde, = 0,4153 g.

Der Versuch ergab nun Folgendes:

Bei höherer Konzentration der Kalilauge ($^1/_1$ normale Kalilauge statt halb normaler enthält das Belichtungsprodukt nicht wie bisher nur Silber und Brom, sondern auch Silberoxyd ($Ag_2O$); im vorliegenden Fall = 0,0061 g Silberoxyd oder in Gewichtsprozenten bezogen auf das Gesamtgewicht des Belichtungsproduktes (= Gewicht des in Tabelle 2 aufgeführten Belichtungsproduktes plus 0,0061 g): 0,63 %.

Die durch die Belichtung des Bromsilbers freiwerdende Brommenge ist — wenn auch etwas geringer — annähernd die gleiche wie bei den Versuchen I—IV, nämlich 2,26 %.

## Versuch VI.

Versuch VI soll — bei gleichen Versuchsbedingungen — als ein Kontrollversuch gelten. Umstehende Tabellen geben näheren Aufschluß.

Versuch VI bestätigt, wie zu erwarten war, die bei Versuch V gewonnenen Resultate: das Belichtungsprodukt enthält geringe Mengen von Silberoxyd, was bei den Versuchen I—IV mit halb normaler Kalilauge bekanntlich nicht festzustellen war. Zwischen den Substanzen Bromsilber, 1/1 normaler Kalilauge, Silberoxyd, Bromkalium und den Belichtungsprodukten ist im Licht nach drei Stunden ein Gleichgewichtszustand eingetreten, nachdem ca. 2 1/4 % des Broms des der Belichtung ausgesetzten Bromsilbers von der 1/1 normalen Kalilauge aufgenommen waren.

Daß bei den Versuchen V und VI ca. 1/4 % weniger Brom durch das Licht in die Kalilauge übergeführt wurde, dürfte wohl der bei Verwendung von 1/1 normaler Kalilauge neben Silberoxyd auftretenden Bildung von Bromkalium zuzuschreiben sein: Die Kalilauge ist demnach schon bei Beginn der Belichtung bromhaltig.

Spätere Versuche werden die Richtigkeit dieser Ansicht beweisen.

## Versuch VII.

Aus Versuch V und VI ergab sich, daß bei Belichtung von Bromsilber unter Kalilauge von höherer Konzentration (1/1 normale Kalilauge statt wie bisher halb normale) geringe Mengen von Silberoxyd im Belichtungsprodukt analytisch nachweisbar waren.

Eingangs (bei Besprechung der Analyse des Belichtungsproduktes) habe ich die Vermutung ausgesprochen, daß das Auftreten von Silberoxyd im Belichtungsprodukt lediglich die Folge eines zwischen den Substanzen Bromsilber und Kalilauge sich ausbildenden chemischen Gleich-

## Tabelle 1.

(Bestimmung der in den Versuch eingeführten Bromsilbermenge.)

| Versuchs-No. | Nicht eingeführte Silbermenge | Nicht eingeführtes Bromsilber | Dem Lichte ausgesetztes Bromsilber | Eingeführte Silbermenge | Eingeführte Brommenge |
|---|---|---|---|---|---|
| VI | 0,0411 g | 0,0716 g | 0,9284 g | 0,5333 g | 0,3951 g |

## Tabelle 2.

(Zusammenfassung der Analysendaten.)

| Versuchs-No. | Gewicht des Belichtungs-Produktes (nach der Extraktion mit Essigsäure) | Silbergehalt der Essigsäure-Extraktion | Silbergehalt des Belichtungs-Produktes | Bei der Brombestimmung des Belichtungs-Produktes erhaltene Silbermenge | Bei Bestimmung des in die nKOH übergegangenen Broms erhaltene Silbermenge |
|---|---|---|---|---|---|
| VI | 0,9102 g | 0,0058 g | 0,5272 g | 0,5167 g | 0,0176 g |

| Versuchs-No. | Dem Silbergehalt der Essigsäure theoretisch entsprechende Brommenge | Durch Berechnung erhaltene Brommenge | | Bei Beginn der Belichtung noch unzersetzt vorhandene Bromsilbermenge | Die infolge der Belichtung von der Kalilauge aufgenommene Brommenge |
|---|---|---|---|---|---|
| | | im Belichtungs-Produkt | in der Kalilauge | | |
| VI | 0,0043 g | 0,3827 g | 0,0130 g | 0,9183 g | 0,0087 g |

## Tabelle 3.

(Vergleich und Ergebnis der Analysenresultate.)

| Versuchs-No. | Gesamtbrom | | Silbermenge | |
|---|---|---|---|---|
| | gefunden | eingeführt | gefunden | eingeführt |
| VI | 0,3957 g | 0,3951 g | 0,5330 g | 0,5333 g |

| Versuchs-No. | Belichtungs-Produkt | | Gehalt des Belichtungs-Produktes an $Ag_2O$ in Gewichtsprozenten | Durch Belichtung verursachter Bromverlust in Prozenten des Bromgehaltes |
|---|---|---|---|---|
| | direkt bestimmt | aus Silber und Brom bereitet | | |
| VI | 0,9102 g | 0,9099 g | 0,68 % | 2,22 % |

gewichtes sei, das durch folgende Gleichungen wiederzugeben ist:

a) $2\,AgBr + 2\,KOH \rightleftarrows 2\,AgOH + 2\,KBr$

b) $2\,AgOH = Ag_2O + H_2O$

Ich erwähnte damals, daß diese Umsetzung wegen der geringen Löslichkeit des Bromsilbers nur in ganz untergeordnetem Maßstabe auftreten werde und mit der Zersetzung des Bromsilbers durch das Licht voraussichtlich nichts zu tun habe.

Versuch VII sollte hierüber Klarheit bringen.

Ich stellte in der Dunkelkammer aus den theoretischen Mengen von Silbernitrat und Bromkalium in einem Glaszylinder 1 g Bromsilber her, gab dann ohne zu filtrieren 2,8 g Ätzkali in konzentrierter Lösung zu und füllte hierauf mit destilliertem Wasser bis zur Marke bei 50 $cm^3$ auf. Damit hatte ich genau 1 g Bromsilber (bei Lichtabschluß) mit 50 $cm^3$ $^1/_1$ normaler Kalilauge in meinen Zylinder eingeführt.

Das durch Umsetzung von Silbernitrat und Bromkalium als Nebenprodukt entstehende Kaliumnitrat war selbstverständlich bei dem Versuche zugegen, konnte jedoch auf die (bei Lichtabschluß) ev. zu erwartende Bildung von Silberoxyd wohl kaum einen Einfluß ausüben.

Spätere Versuche beweisen sogar, daß die Gegenwart von Kaliumnitrat selbst bei Zersetzung des Bromsilbers im Licht unter Kalilauge fast ohne Einfluß ist.

Ich ließ nun den verschlossenen Glaszylinder, welcher 1 g Bromsilber, 50 $cm^3$ $^1/_1$ normale Kalilauge und das bei der Umsetzung von Silbernitrat und Bromkalium als Nebenprodukt entstandene Kaliumnitrat enthielt, vier Tage in der Dunkelkammer stehen und brachte öfters während dieser Zeit Bromsilber und Kalilauge durch Schütteln in innige Berührung.

Nach Ablauf dieser Zeit trennte ich Bromsilber und Kalilauge bei Lichtabschluß durch Filtrieren und Auswaschen bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion und extrahierte das Bromsilber einige Stunden mit 50%iger Essigsäure um ev. vorhandenes Silberoxyd zu lösen. Aus

der Essigsäure-Extraktion fällte ich mit verdünnter Salzsäure nach früheren Angaben das gelöste Silber.

Aus umstehender Tabelle sind die Versuchsresultate zu ersehen.

Versuch VII ergibt nun, daß in der Tat bei Lichtabschluß aus Bromsilber und Kalilauge sich Silberoxyd bildet und daß die 50 $cm^3$ $^1/_1$ normale Kalilauge ca. 0,0052 g Bromsilber zur Bildung des Silberoxyds verbrauchen.

Meine frühere Vermutung, daß das Auftreten von Silberoxyd im Belichtungsprodukt begründet ist in einem zwischen den Substanzen Bromsilber und Kalilauge je nach den gegenseitigen Mengen- und Konzentrationsverhältnissen sich einstellenden chemischen Gleichgewicht, das mit der Zersetzung von Bromsilber im Licht unter Kalilauge nichts zu tun hat, gewinnt durch diesen Versuch sehr an Wahrscheinlichkeit.

Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß schon bei Anwendung geringerer Kalilauge-Konzentrationen (z. B. bei Anwendung von halb normaler Kalilauge) eine Umsetzung im Sinne obiger Gleichung statthat; die dabei entstehenden kleinen Silberoxydmengen werden aber beim Auswaschen des Belichtungsproduktes gelöst und sind daher bei dem von mir eingeschlagenen Analysengang nicht mehr nachzuweisen.

Die Tatsache, daß bei Versuch VII weniger Silberoxyd entstanden ist als bei den Versuchen V und VI, bei welchen das Bromsilber unter Kalilauge von gleicher Konzentration belichtet wurde, erklärt sich wohl dadurch, daß bei den erwähnten beiden Versuchen das Bromsilber durch die Rotation des Belichtungsgefäßes inniger und in feinerer Verteilung mit der Kalilauge in Berührung kam als bei Versuch VII, wo sich das Bromsilber in dem stehenden Zylinder bald zu Boden setzte.

---

Bei den Versuchen I—VI zeigte es sich als störend, daß das in der Dunkelkammer durch Eingießen der mit Salpetersäure angesäuerten Silbernitratlösung in die Bromkaliumlösung, die in kleinem Überschuß angewendet wurde,

## Versuch VII.

(Eingeführte Bromsilbermenge 1 g).

### Analysenresultate.

| Gewicht des Bromsilbers nach der Essigsäure-Extraktion | Silbergehalt der Essigsäure-Extraktion | Dem Silbergehalt der Essigsäure theoretisch entsprechende | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Silberoxydmenge | Brommenge | Bromsilbermenge |
| 0,9943 g | 0,0030 g | 0,0032 g | 0,0022 g | 0,0052 g |

### Versuchsergebnis.

| Bromsilbermenge | |
|---|---|
| eingeführt | berechnet aus dem Gewicht des Bromsilbers nach der Extraktion plus Gewicht der dem Ag-O theoretisch entsprechenden Bromsilbermenge |
| 1 g | 0,9995 g |

erzeugte Bromsilber nach dem Auswaschen mit 50 $cm^3$ Kalilauge nicht quantitativ in den Belichtungszylinder gespült werden konnte. Dies machte die quantitative Bestimmung des nicht eingeführten Bromsilbers nötig, das als Silber zur Wägung gebracht, als Bromsilber berechnet, von der theoretisch entstehenden Bromsilbermenge in Abzug gebracht wurde. Nach all diesen Operationen — unter denen natürlich die Genauigkeit der Versuche litt — konnte ich erst auf rechnerischem Wege feststellen, welche Bromsilbermenge tatsächlich bei Beginn des Versuches vorhanden war.

Um nun die Versuchsmethode zu vereinfachen, kam ich auf den Gedanken, das Bromsilber im Belichtungszylinder selbst zu fällen.

Zu diesem Zwecke brachte ich in den Glaszylinder genau 0,6338 g Bromkalium in Lösung und fügte dann im Zylinder genau 0,9047 g Silbernitrat in neutraler Lösung hinzu, um so die quantitative Bromsilberfällung zu erhalten. 0,9047 g Silbernitrat und 0,6338 g Bromkalium geben 1 g Bromsilber, das nun in der Tat quantitativ in das Belichtungsgefäß eingeführt war, da es ja in demselben erzeugt wurde.

Die gewünschte Kalilauge-Konzentration erhielt ich dadurch, daß ich die entsprechend abgewogene Menge Ätzkali in Form konzentrierter Lösung zugab und sodann das Flüssigkeitsvolumen mit destilliertem Wasser bis zur Marke bei 50 $cm^3$ auffüllte.

Bei der Umsetzung von Silbernitrat mit Bromkalium, welche durch die Gleichung veranschaulicht ist:

$$Ag\,NO_3 + K\,Br = Ag\,Br + K\,NO_3,$$

entsteht bekanntlich in Lösung Kaliumnitrat; dieses ist bei obiger Versuchsweise natürlich in den Versuch miteingeführt.

## Versuch VIII.

Bei dem nun folgenden Versuch VIII wurde das Bromsilber in der oben beschriebenen Weise im Belichtungszylinder hergestellt. Die Konzentration der Kalilauge

## Tabelle 1.

| Versuchs-No. | Eingeführte Bromsilbermenge | Eingeführte Silbermenge | Eingeführte Brommenge |
|---|---|---|---|
| VIII | 1 g | 0,5745 g | 0,4255 g |

## Tabelle 2.

| Versuchs-No. | Gewicht des Belichtungs-Produktes | Silbergehalt des Belichtungs-Produktes | Bei der Brombestimmung des Belichtungs-Produktes erhaltene Silbermenge | Bei der Bestimmung des in die Kalilauge übergegangenen Broms erhaltene Silbermenge | Durch Berechnung erhaltene Brommenge | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | im Belichtungs-Produkt | in der Kalilauge |
| VIII | 0,9913 g | 0,5738 g | 0,5627 g | 0,0116 g | 0,4169 g | 0,0086 g |

## Tabelle 3.

| Versuchs-No. | Gesamtbrom | | Silbermenge | | Belichtungs-Produkt | | Bromverlust (in Prozenten des Bromgehaltes) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | gefunden | eingeführt | gefunden | eingeführt | direkt bestimmt | aus Silber und Brom berechnet | |
| VIII | 0,4255 g | 0,4255 g | 0,5738 g | 0,5745 g | 0,9913 g | 0,9907 g | 2,02 % |

wählte ich halb normal. Die Belichtungszeit betrug wieder drei Stunden.

Der Versuch sollte, in Vergleich mit den Versuchen I und II gesetzt, erkennen lassen, welche Wirkung die Gegenwart eines halogenfreien Oxydationsmittels in Form von Kaliumnitrat auf die Zersetzung des Bromsilbers im Licht unter Kalilauge ausübt. Abgesehen von der Anwesenheit des Kaliumnitrats haben wir dieselbe Versuchsanordnung wie bei den Versuchen I und II.

Die Versuchsdaten und -Resultate sind in der beigegebenen Tabelle zusammengestellt.

Wie aus den Tabellen ersichtlich, ist der Versuch ganz analog den Versuchen I und II verlaufen. Das Belichtungsprodukt besteht wie dort nur aus Silber und Brom. Eine nachweisbare Bildung von Silberoxyd tritt nicht ein.

Die Brommenge, welche infolge der Belichtung in die Kalilauge überging, ist bei Versuch VIII ca. $^1/_2$% weniger als bei den Versuchen I und II. Dies ist offenbar der Gegenwart des Kaliumnitrats zuzuschreiben; d. h. seinem Oxydationspotentiale.

---

Bei den bisherigen Versuchen hatte sich gezeigt, daß das eingeführte Bromsilber trotz lebhafter Rotation des Belichtungszylinders sich zu allerdings ganz geringem Teile zu etwas größeren Partikelchen zusammenballte. Bei der Analyse des Belichtungsproduktes stellte sich nun heraus, daß diese wenigen, zirka stecknadelkopfgroßen Teilchen nur äußerlich gebräunt waren, im Inneren aber unverändertes gelbes Bromsilber darstellten.

Die Wirkung des Lichtes auf diese Klümpchen war also auf die Oberfläche beschränkt und es war daher nicht unmöglich, daß bei Belichtung von ev. noch feiner verteiltem Bromsilber eine größere Brommenge von der Kalilauge aufgenommen würde. Freilich war zu berücksichtigen, daß die Menge des bei der bisherigen Versuchsmethode unverändert gebliebenen Bromsilbers verschwindend klein war im Vergleich zu der durch das Licht veränderten.

Ich mußte also bei den folgenden Versuchen dahin wirken, das Bromsilber in möglichst noch feinerer und gleichmäßigerer Verteilung zu belichten.

Zunächst machte ich Versuche, das Bromsilber in Wasserglas zu suspendieren, kam aber hiervon wieder ab:

1. weil die Suspension nicht ganz den Erwartungen entsprach und
2. weil durch die Gegenwart von Wasserglas die Analyse sehr erschwert worden wäre.

Daher entschloß ich mich die feinere Verteilung des Bromsilbers auf rein mechanischem Wege zu bewerkstelligen und führte zu diesem Zweck in den rotierenden Belichtungszylinder Glaskugeln ein. (Prinzip der Kugelmühle.)

Es sei hier gleich mitgeteilt, daß die Wirkung dieser Glaskugeln vollauf den Erwartungen entsprach: die Verteilung des Bromsilbers war äußerst fein, daher auch die Verfärbung unter dem Einfluß des Lichtes gleichmäßig.

Die Glaskugeln finden nun bei allen weiteren Versuchen Verwendung.

---

Bei dem nun folgenden

Versuch IX,

bei welchem, wie schon bemerkt, zum erstenmal die Glaskugeln verwendet wurden, sollte zunächst studiert werden, welche Wirkung diese Glaskugeln auf die Verteilung des Bromsilbers ausüben. Außerdem sollte durch Anwendung von $^1/_1$ normaler Kalilauge ein Vergleich mit den Versuchen V und VI ermöglicht werden.

Das Bromsilber wurde wieder im Belichtungszylinder gefällt, wodurch Kaliumnitrat mit eingeführt wurde.

Es konnte also im Vergleich mit Versuch VIII ferner festgestellt werden, welchen Einfluß dieses halogenfreie Oxydationsmittel bei Gegenwart von konzentrierterer Kalilauge ($^1/_1$ normale Kalilauge anstatt wie im vorausgehenden Versuch halb normale Kalilauge) auf den wiederum zu erwartenden Gleichgewichtszustand ausübt.

## Tabelle 1.

| Versuchs-No. | Eingeführte Bromsilbermenge | Eingeführte Silbermenge | Eingeführte Brommenge |
|---|---|---|---|
| IX | 1 g | 0,5745 g | 0,4255 g |

## Tabelle 2.

| Versuchs-No. | Gewicht des Belichtungs-Produktes (nach der Extraktion mit Essigsäure) | Silbergehalt der Essigsäure-Extraktion | Silbergehalt des Belichtungs-Produktes | Bei der Brombestimmung des Belichtungs-Produktes erhaltene Silbermenge | Bei Bestimmung des in die nKOH übergegangenen Broms erhaltene Silbermenge |
|---|---|---|---|---|---|
| IX | 0,9867 g | 0,0032 g | 0,5716 g | 0,5595 g | 0,0158 g |

| Versuchs-No. | Dem Silbergehalt der Essigsäure theoretisch entsprechende Brommenge | Durch Berechnung erhaltene Brommenge | | Bei Beginn der Belichtung noch unzersetzt vorhandene Bromsilbermenge | Die infolge der Belichtung von der Kalilauge aufgenommene Brommenge |
|---|---|---|---|---|---|
| | | im Belichtungs-Produkt | in der Kalilauge | | |
| IX | 0,0024 g | 0,4145 g | 0,0117 g | 0,9944 g | 0,0093 g |

## Tabelle 3.

| Versuchs-No. | Gesamtbrom | | Silbermenge | |
|---|---|---|---|---|
| | gefunden | eingeführt | gefunden | eingeführt |
| IX | 0,4262 g | 0,4255 g | 0,5748 g | 0,5745 g |

| Versuchs-No. | Belichtungs-Produkt | | Gehalt des Belichtungs-Produktes an $Ag_2O$ in Gewichtsprozenten | Durch Belichtung verursachter Bromverlust in Prozenten des Bromgehaltes |
|---|---|---|---|---|
| | direkt bestimmt | aus Silber und Brom berechnet | | |
| IX | 0,9867 g | 0,9861 g | 0,34 % | 2,20 % |

Die Versuchsdaten bzw. -Resultate können beiliegenden Tabellen entnommen werden.

Die Versuchsergebnisse sind fast ganz die gleichen wie bei den Versuchen V und VI.

Die Anwendung der Glaskugeln hatte eine äußerst feine Verteilung des eingeführten Bromsilbers zur Folge und es konnte daher bei der Analyse des Belichtungsproduktes — entgegen den Beobachtungen bei früheren Versuchen — unverändertes Bromsilber nicht mehr wahrgenommen werden.

Infolge der Anwendung von $^1/_1$ normaler Kalilauge enthielt das Belichtungsprodukt, wie nach früheren Versuchen zu erwarten war, zum geringen Prozentsatz Silberoxyd.

Obwohl bei diesem Versuch infolge der Einführung von Glaskugeln in den Belichtungszylinder alles Bromsilber durch das Licht gleichmäßig verändert wurde, war die von der Kalilauge aufgenommene Brommenge nicht größer als bei den analogen Versuchen V und VI, die ohne Glaskugeln ausgeführt wurden. Es ist das ein Beweis dafür, daß die durch das Licht nicht veränderten Teilchen nur einen sehr kleinen Anteil des Gesamtbromsilbers ausmachen, so daß die Analyse einen Unterschied nicht mehr erkennen läßt.

Die Anwesenheit von Kaliumnitrat hatte auch hier — wie früher schon festgestellt — wieder zur Folge, daß bei sonst gleichen Versuchsbedingungen die von der Kalilauge aufgenommene Brommenge um weniges geringer war als bei den Versuchen, bei denen das Kaliumnitrat fehlte.

Bei allen anderen noch folgenden Versuchen wurde der Einfachheit halber nur noch halb normale Kalilauge verwendet, weil in diesem Falle eine namhafte Bildung von Silberoxyd wegfällt.

Aus den Versuchen I—IV geht also hervor, daß zwischen den Substanzen Bromsilber, halb normaler Kalilauge und den Belichtungsprodukten im Licht (bei meinen Versuchsbedingungen nach drei Stunden) ein Gleichgewichtszustand sich ausgebildet hat.

Folgende Fragen liegen nun nahe:

Geht die Zersetzung des Belichtungsproduktes im Licht

weiter, wenn an Stelle der bromierten Kalilauge neue bromfreie in den Versuch eingeführt wird?

Wird bei wiederholten Belichtungen jedesmal dieselbe Brommenge von der vor jeder einzelnen Belichtung zu erneuernden halb normalen Kalilauge aufgenommen?

Wie weit läßt sich auf diese Weise das Bromsilber reduzieren?

Versuch X.

Um die fraglichen Verhältnisse zu klären, war eine öftere Wiederholung der Belichtung zu je drei Stunden mit stets frischer Kalilauge nötig. Die Zeit von drei Stunden wurde gewählt, da nach dieser Zeit der Gleichgewichtszustand sicher vollständig eingetreten ist.

Zur Belichtung gelangte wieder 1 g Bromsilber, das im Belichtungszylinder in bekannter Weise hergestellt wurde.

Um nun die bromierte Kalilauge nach jeder einzelnen Belichtung von dem Belichtungsprodukt — das ich am Boden des Belichtungsgefäßes sich zuerst absetzen ließ — zu trennen, filtrierte ich sie durch ein gehärtetes Filter, wusch das Belichtungsprodukt mit destilliertem Wasser aus und filtrierte schließlich auch das Waschwasser durch erwähntes Filter. Die auf dem Filter gesammelten Teilchen des Belichtungsproduktes spülte ich hierauf mit 50 $cm^3$ halb normaler Kalilauge quantitativ in den Belichtungszylinder zurück, in dem sich die Hauptmasse des Belichtungsproduktes noch befand, und belichtete das nun mit neuer (nicht bromierter) Kalilauge versehene Belichtungsprodukt wieder drei Stunden. Diesen Vorgang wiederholte ich zwölfmal.

Den Bromgehalt der halb normalen Kalilauge bestimmte ich, wie schon früher, jedesmal gewichtsanalytisch.

Beigegebene Tabellen zeigen die Versuchsdaten bzw. -Resultate.

Die Zersetzung des Bromsilbers geht, wie aus Tabelle 2a ersichtlich, in der Tat bei jedesmaliger Erneuerung der Kalilauge weiter vor sich; doch wird bei jeder dreistündigen Belichtung nicht dieselbe Brommenge von der Kali-

## Tabelle 1.

| Versuchs-No. | Eingeführtes Bromsilber | Eingeführte Silbermenge | Eingeführte Brommenge | Belichtungszeit |
|---|---|---|---|---|
| X | 1 g | 0,5745 g | 0,4255 g | 12 mal je 3 Stunden |

## Tabelle 2a.

| Versuchs-No. | Belichtung | Bei Bestimmung des in die Kalilauge übergegangenen Broms jeweils erhaltene Silbermenge | Durch Berechnung erhaltene Brommenge in der Kalilauge | Berechneter Gesamtbromverlust nach 12 maliger Belichtung zu je drei Stunden |
|---|---|---|---|---|
| X | 1 | 0,0105 g | 0,0078 g | 0,0670 g |
| | 2 | 0,0096 g | 0,0071 g | |
| | 3 | 0,0088 g | 0,0065 g | |
| | 4 | 0,0080 g | 0,0059 g | |
| | 5 | 0,0076 g | 0,0056 g | |
| | 6 | 0,0071 g | 0,0053 g | |
| | 7 | 0,0067 g | 0,0050 g | |
| | 8 | 0,0066 g | 0,0049 g | |
| | 9 | 0,0065 g | 0,0048 g | |
| | 10 | 0,0065 g | 0,0048 g | |
| | 11 | 0,0063 g | 0,0047 g | |
| | 12 | 0,0062 g | 0,0046 g | |

## 2b.

| Versuchs-No. | Gewicht des schließlichen Belichtungs-Produktes | Silbergehalt des schließlichen Belichtungs-Produktes | Bei Brombestimmung des schließlichen Belichtungs-Produktes erhaltene Silbermenge | Durch Berechnung erhaltene Brommenge im schließlichen Belichtungs-Produkt |
|---|---|---|---|---|
| X | 0,9316 g | 0,5736 g | 0,4846 g | 0,3591 g |

## Tabelle 3.

| Versuchs-No. | Gesamtbrom | | Silbermenge | |
|---|---|---|---|---|
| | gefunden | eingeführt | gefunden | eingeführt |
| X | 0,4261 g | 0,4255 g | 0,5736 g | 0,5745 g |

| Versuchs-No. | Belichtungs-Produkt | | | Gesamtbromverlust nach 12 maliger Belichtung in Prozenten des Bromgehaltes |
|---|---|---|---|---|
| | direkt bestimmt | aus Silber und Brom berechnet | Berechnet aus Bromsilber abzüglich Gesamtbromverlust | |
| X | 0,9316 g | 0,9327 g | 0,9330 g | 15,75 % |

lauge aufgenommen, sondern stets um so weniger, je weiter die Zersetzung des Bromsilbers schon fortgeschritten ist. Dies erklärt sich dadurch, daß bei jeder späteren Belichtung das Ausgangsprodukt nicht mehr Bromsilber, sondern ein bromärmeres Produkt darstellt.

Hierbei ist ferner zu bemerken, daß auch die Unterschiede zwischen den einzelnen, von der Kalilauge aufgenommenen Brommengen von Versuch zu Versuch geringer werden; ja nach der sechsten dreistündigen Belichtung sind sie sogar verschwindend klein.

Das jeweils von der Kalilauge aufgenommene Brom beträgt nach Belichtung

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,83 % | 1,70 % | 1,58 % | 1,46 % | 1,41 % | 1,34 % | 1,29 % |
| 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | | |
| 1,28 % | 1,27 % | 1,26 % | 1,26 % | 1,26 %. | | |

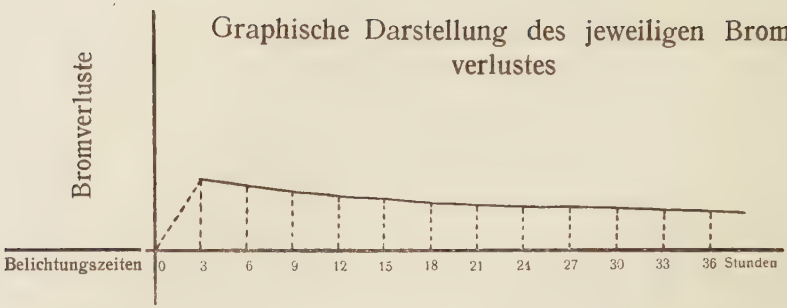
Vorstehende Tabelle gibt die Bromverluste bezogen auf den Bromgehalt des jeweiligen Ausgangsproduktes an. Bei jedesmaliger Beziehung der einzelnen Bromverluste auf den Bromgehalt des ursprünglichen Bromsilbers müßten die Prozentzahlen, abgesehen von der ersten, etwas tiefer liegen.

Zur Veranschaulichung der Verhältnisse mag beigegebene Kurve dienen. Als Ordinaten sind die jeweiligen Bromverluste des Bromsilbers (1. Belichtung), bzw. des Belichtungsproduktes (Belichtungen 2—12) aufgetragen, als Abszissen die Belichtungszeiten.

Nach der zwölften dreistündigen Belichtung brach ich den Versuch ab; die Kurve nimmt anscheinend einen asymptotischen Verlauf, d. h. um sämtliches Bromsilber in angegebener Weise durch das Licht zu zersetzen, wäre eine ganz ungeheure Belichtungszeit erforderlich.

Es kann allerdings die Sache auch so liegen, daß die Zersetzung an einer bestimmten Stelle vollständig aufhört, doch wäre es zu zeitraubend gewesen, diesen Punkt finden zu wollen.

Nach zwölfmaliger Belichtung zu je drei Stunden betrug das von der halb normalen Kalilauge aufgenommene Brom in Summa 0,0670 g oder 15,75 % des Gesamtbromgehaltes.




Erwähnt sei ferner, daß auch diesmal das schließlich analysierte Belichtungsprodukt nur aus Silber und Brom bestand. (Tabelle 3.)

Es war nun interessant zu prüfen, ob die Vorgänge der Zersetzung des Bromsilbers im Licht unter Kalilauge, vielleicht durch das Potential der Lösung, welches ja durch die Aufnahme von Brom unter Bildung von Hypobromit bzw. Bromat ein Oxydationspotential darstellt, bestimmt werden. Man könnte annehmen, daß der Gleichgewichtszustand dadurch zustande kommt, daß das Potential des Belichtungs-Produktes gleich wird dem Potential der Lösung.

Um nun bei den folgenden Versuchen einen Einblick in die bei der Zersetzung des Bromsilbers (bei Gegenwart von halb normaler Kalilauge) im Licht stattfindenden elektromotorischen Prozesse zu gewinnen, führte ich Potentialmessungen in der bei der Belichtung erhaltenen bromierten Kalilauge aus.

Nach beendeter Belichtung ließ ich im Belichtungszylinder das Belichtungsprodukt absitzen und brachte in die klare bromierte halb normale Kalilauge ein frisch ausgeglühtes blankes Platinblech.

Um nun das Oxydationspotential in der bromierten Kalilauge messen zu können, mußte ich dieses unbekannte Potential mit einem bekannten Einzelpotential zu einem Element kombinieren und die sich ergebende Potential-

differenz nach Größe und Richtung messen; aus derselben läßt sich das gesuchte Oxydationspotential berechnen.

Ich verband daher die bromierte Kalilauge durch einen Heber mit einem Gefäß, das halb normale Kalilauge enthielt, diese auf gleiche Weise mit einem Gefäß, welches mit $^1/_1$ normalem Kaliumchlorid gefüllt war und brachte letzteres in leitende Verbindung mit einer Kalomelelektrode als Vergleichselektrode.

Zur Ermittlung der Potentialdifferenz wendete ich die Kompensationsmethode in der Ostwaldschen Anordnung an.

Aus den gemessenen elektromotorischen Kräften wurde in bekannter Weise das Potential berechnet und zwar bezogen auf die Wasserstoffelektrode als Nullelektrode. Das Potential der Kalomelvergleichselektrode wurde zu diesem Zweck zu + 0,283 Volt angenommen.

Die Berechnung des Potentials des Platins in der Kalilauge erfolgt dann nach dem folgenden Schema, wobei das Vorzeichen des Potentials der Ladung des Metalls entspricht:

1. — Pol | + Pol
Hg | $Hg_2Cl_2$ | KOH | Pt
Br
→ | ←
+ 0,283 Volt | + 0,319 Volt (berechnet)
←
+ 0,036 Volt (gemessen)

2. + Pol | — Pol
Hg | $Hg_2Cl_2$ | KOH | Pt
Br
→ | ←
+ 0,283 Volt | + 0,266 Volt (berechnet)
→
— 0,017 Volt (gemessen)

Bei den bisherigen Versuchen wurde stets 1 g Bromsilber belichtet; es war daher wichtig festzustellen, ob eine Änderung in der Bromabgabe bei Anwendung anderer Bromsilbermengen eintritt.

## Versuch XI.

Zunächst gelangte bei sonst genau den gleichen Versuchsbedingungen (dreistündige Belichtung, 50 $cm^3$ halb normale Kalilauge) die dreifache Bromsilbermenge (3 g statt wie bisher ausnahmslos 1 g) zur Belichtung.

Das Bromsilber wurde, wie bisher, im Belichtungszylinder gefällt. Die je dreistündige Belichtung wurde viermal wiederholt, wobei vor jeder weiteren Belichtung die bromierte Kalilauge durch neue reine ersetzt wurde.

Nach jeder Belichtung wurden die Oxydationspotentiale der bromierten Kalilauge nach früher besprochener Methode gemessen und ihre Werte in der Tabelle 2 (Tabelle der Versuchsdaten) verzeichnet. Ferner wurde auch nach je drei Stunden der Bromgehalt der bromierten halb normalen Kalilauge gewichtsanalytisch bestimmt.

Die Analyse des Belichtungsproduktes blieb in Zukunft unausgeführt. Als Kontrolle für die Genauigkeit der Versuche diente das Gewicht des Belichtungsproduktes, das ja immer gleich sein muß dem Gewicht des ursprünglich eingeführten Bromsilbers nach Abzug des Gewichtes des von der halb normalen Kalilauge in Summa aufgenommenen Broms.

Die Versuchsdaten und -Resultate sind aus beigegebenen Tabellen zu entnehmen. (Seite 33.)

Was nun den Einfluß der Bromsilbermenge auf die Quantität des von der halb normalen Kalilauge nach jeder Belichtung aufgenommenen Broms betrifft, so sei hier auf eine Gegenüberstellung zu Versuch X verwiesen.

Die Prozente sind bezogen auf das jeweils im Belichtungsprodukt vorhandene Brom. (Siehe Seite 34 oben.)

Die Menge des eingeführten Bromsilbers hat zwar einen geringen Einfluß auf die Größe der Brommengen, die von der halb normalen Kalilauge im Lichte aufgenommen werden; doch ist dieser Einfluß bei weitem nicht proportional den dem Lichte ausgesetzten Bromsilbermengen, wie die Prozentzahlen beweisen.

Es sei auch ferner darauf hingewiesen, daß die gemessenen Oxydationspotentiale nach den einzelnen Belich-

## Tabelle 1.

| Versuchs-No. | Eingeführtes Bromsilber | Eingeführte Silbermenge | Eingeführte Brommenge | Belichtungszeit |
|---|---|---|---|---|
| XI | 3 g | 1,7235 g | 1,2765 g | 4 mal je 3 Stunden |

## Tabelle 2.

| Versuchs-No. | Belichtung | Nach jeder Belichtung gemessenes Oxydations-Potential | Bei Bestimmung des jeweils in die Kalilauge übergegangenen Broms erhaltene Silbermenge | Durch Berechnung erhaltene Brommengen in der Kalilauge in Prozenten der vor jeder Belichtung vorhandenen Brommenge | Berechneter Gesamtbromverlust nach 4maliger je 3 stündiger Belichtung |
|---|---|---|---|---|---|
| XI | 1 | KOH \| Br \| Pt ← + 0,319 Volt | 0,0123 g | 0,0091 g = 0,71 % | |
| | 2 | KOH \| Br \| Pt ← + 0,266 Volt | 0,0105 g | 0,0078 g = 0,62 % | 0,0306 g = 2,4 % der ursprüngl. eingeführten Brommenge |
| | 3 | KOH \| Br \| Pt ← + 0,237 Volt | 0,0096 g | 0,0071 g = 0,56 % | |
| | 4 | KOH \| Br \| Pt ← + 0,226 Volt | 0,0089 g | 0,0066 g = 0,53 % | |

## Tabelle 3.

| Versuchs-No. | Gewicht des Belichtungsproduktes | Bromsilbermenge | |
|---|---|---|---|
| | | berechnet aus Gesamtbromverlust plus Gewicht des Belichtungsproduktes | eingeführt |
| XI | 2,9687 g | 2,9993 g | 3 g |

| Belichtung | Versuch X<br>1 g Ag Br unter $^n/_2$ KOH belichtet | Versuch XI<br>3 g Ag Br unter $^n/_2$ KOH belichtet |
|---|---|---|
| | Von der Kalilauge aufgenommenes Brom | |
| 1 | 0,0078 g<br>= 1,83 % | 0,0091 g<br>= 0,71 % |
| 2 | 0,0071 g<br>= 1,70 % | 0,0078 g<br>= 0,62 % |
| 3 | 0,0065 g<br>= 1,58 % | 0,0071 g<br>= 0,56 % |
| 4 | 0,0059 g<br>= 1,46 % | 0,0066 g<br>= 0,53 % |

tungen tiefer werden, d. h. nach jeder folgenden Belichtung nicht so hoch liegen als bei der vorausgehenden.

Im Zusammenhange damit nehmen bei wiederholter Belichtung ein und desselben Belichtungsproduktes mit neuer Kalilauge auch ab die Brommengen, die von der Kalilauge aufgenommen werden. (Übereinstimmung bei Versuch X und XI.)

Aus Versuch XI geht hervor, daß bei Belichtung der dreifachen Bromsilbermenge (3 g Bromsilber statt wie bisher 1 g) bei sonst gleichen Versuchsbedingungen durch die Lichtwirkung zwar etwas größere, aber keine der belichteten Bromsilbermenge proportionale Brommengen von der Kalilauge aufgenommen werden.

Daraus geht hervor, daß der Zersetzungsvorgang weniger durch die Massen als durch die Potentiale, die in der Lösung und im Belichtungsprodukt auftreten, geregelt wird. Aus dem Umstand, daß die Menge des aufgenommenen Broms nur wenig wächst, ergibt sich die Bestätigung für die Anschauung, daß das Potential der Lösung durch Aufnahme von Brom sich rascher ändert als das Potential des Belichtungsproduktes.

Um darüber noch weitere Anhaltspunkte zu gewinnen, war es nötig, auch noch eine bedeutend geringere Bromsilbermenge unter Kalilauge zu belichten.

## Tabelle 1.

| Versuchs-No. | Eingeführtes Bromsilber | Eingeführte Silbermenge | Eingeführte Brommenge | Belichtungszeit |
|---|---|---|---|---|
| XII | 0,1 g | 0,0575 g | 0,0425 g | 3mal je 3 Stunden |

## Tabelle 2.

| Versuchs-No. | Belichtung | Nach jeder Belichtung gemessenes Oxydations-Potential | Bei Bestimmung des jeweils in die Kalilauge übergegangenen Broms erhaltene Silbermenge | Durch Berechnung erhaltene Brommengen in der Kalilauge in Prozenten der vor jeder Belichtung vorhandenen Brommenge | Berechneter Gesamtbromverlust nach 3maliger je 3stündiger Belichtung |
|---|---|---|---|---|---|
| XII | 1 | KOH Br \| Pt ← + 0,265 Volt | 0,0101 g | 0,0075 g = 17,65 % | 0,0198 g = 46,59 % des ursprünglichen Bromgehaltes |
| | 2 | KOH Br \| Pt ← + 0,248 Volt | 0,0089 g | 0,0066 g = 18,86 % | |
| | 3 | KOH Br \| Pt ← + 0,242 Volt | 0,0077 g | 0,0057 g = 20,07 % | |

## Tabelle 3.

| Versuchs-No. | Gewicht des Belichtungsproduktes | Bromsilbermenge | |
|---|---|---|---|
| | | berechnet aus Gesamtbromverlust plus Gewicht des Belichtungsproduktes | eingeführt |
| XII | 0,0798 g | 0,0996 g | 0,1 g |

## Versuch XII.

Ich verwendete bei diesem Versuch nur 0,1 g Bromsilber, das wieder im Belichtungszylinder gefällt und unter halb normaler Kalilauge zur Belichtung gebracht wurde.

Die Belichtungszeit war wieder dreistündig und wurde dreimal (unter jedesmaliger Erneuerung der Kalilauge) wiederholt. Nach jeder Belichtung wurde das Oxydationspotential in bekannter Weise gemessen. Die Versuchsdaten und -Resultate sind in beiliegender Tabelle zusammengestellt.

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, sind bei Belichtung von nur 100 mg Bromsilber, die von der Kalilauge aufgenommenen Brommengen geringer, als bei den Versuchen mit 1 g bezw. 3 g Bromsilber, aber durchaus nicht im Verhältnis zur Verminderung der Bromsilbermenge. Es ist vielmehr der Prozentsatz des abgegebenen Broms bedeutend höher.

Auch diesmal tritt, wie bei Versuch XI, die Erscheinung ein, daß die Oxydations-Potentiale bei späteren Belichtungen nicht mehr ganz die Höhe erreichen, die sie bei vorausgehenden Belichtungen eingenommen haben.

Bevor ich nun die Resultate dieses Versuches mit denen von den Versuchen X und XI in tabellarischer Zusammenstellung vergleiche, sei hier noch ein weiterer Versuch erwähnt, bei dem nur 10 mg Bromsilber unter 50 $cm^3$ halb normaler Kalilauge zur einmaligen dreistündigen Belichtung kamen.

Bei Versuch XII betrug die bei der ersten Belichtung von der Kalilauge aufgenommene Brommenge 0,0075 g. Ich wählte deshalb zum folgenden Versuch eine Bromsilbermenge, die weniger Brom als 0,0075 g enthält, um zu sehen, ob in diesem Falle bei dreistündiger Belichtung unter halb normaler Kalilauge die Reduktion des Bromsilbers bis zum metallischen Silber erfolge.

## Versuch XIII.

Belichtet wurden 10 mg Bromsilber, die in bekannter Weise im Belichtungszylinder gefällt wurden. Die Belichtungszeit betrug drei Stunden.

## Tabelle 1.

| Versuchs-No. | Eingeführte Bromsilbermenge | Eingeführte Silbermenge | Eingeführte Brommenge |
|---|---|---|---|
| XIII | 0,01 g | 0,0057 g | 0,0043 g |

## Tabelle 2.

| Versuchs-No. | Gewicht des Belichtungs-Produktes | Bei Bestimmung des in die Kalilauge übergegangenen Broms erhaltene Silbermenge | Durch Berechnung erhaltene Brommenge in der Kalilauge in Prozenten des eingeführten Broms |
|---|---|---|---|
| XIII | 0,0075 g | 0,0039 g | 0,0029 g = 67,44 % |

## Tabelle 3.

| Versuchs-No. | Belichtungsprodukt | | Bromsilbermenge | |
|---|---|---|---|---|
| | berechnet aus Bromsilber minus Bromverlust | direkt bestimmt | berechnet aus Belichtungsprodukt plus Brom der Kalilauge | eingeführt |
| XIII | 0,0071 g | 0,0075 g | 0,0104 g | 0,01 g |

Beigegebene Tabelle zeigt die Versuchsdaten und -Resultate.

Der Versuch ergab nun, wie aus den Tabellen ersichtlich, daß zwar ein relativ sehr großer Teil des Broms von der Kalilauge aufgenommen wurde, daß jedoch eine vollständige Reduktion des Bromsilbers zu metallischem Silber nicht stattfand.

Da bei dieser außerordentlich geringen Menge von Bromsilber die Genauigkeit der Analyse trotz der guten Übereinstimmung der Analysen-Resultate immerhin fraglich war, führte ich unter gleichen Bedingungen einen Kontrollversuch aus.

Versuch XIV.

0,01 g Bromsilber im Belichtungsgefäß gefällt, wurden unter 50 $cm^3$ halb normaler Kalilauge drei Stunden belichtet. Das Resultat des Versuches ist aus umstehender Tabelle zu ersehen.

Versuch XIII und XIV stimmen verhältnismäßig gut überein; trotzdem möchte ich es unterlassen, aus dem Bromverlust des Bromsilbers auf eine Formel für das Belichtungsprodukt zu schließen; denn auf Grund dieser beiden doch vielleicht ungenauen Versuche ließe sich eine solche nicht mit Sicherheit aufstellen. Jedenfalls zeigen aber die beiden Versuche, daß eine vollständige Reduktion des Bromsilbers zu Silber nicht stattfand, daß vielmehr eine allerdings relativ große Brommenge durch das Licht abgespalten wurde.

Ich komme nun zurück auf die tabellarische Zusammenstellung der Versuche XI, XII, XIII und XIV, aus welcher der Einfluß zu ersehen ist, den die Menge des eingeführten Bromsilbers auf die Ausbildung des Gleichgewichtszustandes im Licht bei Gegenwart von halb normaler Kalilauge ausübt.

Die Prozente sind bezogen auf die jeweils im Belichtungsprodukt noch enthaltenen Brommengen.

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß die Zersetzung des Bromsilbers unter Kalilauge von der Menge des belichteten Bromsilbers wenig beeinflußt wird. Sind die Zer-

| Belichtung | Versuch XI<br>3 g Ag Br<br>unter<br>n/2 KOH<br>belichtet | Versuch X<br>1 g Ag Br<br>unter<br>n/2 KOH<br>belichtet | Versuch XII<br>0,1 g Ag Br<br>unter<br>n/2 KOH<br>belichtet | Versuch XIII (XIV)<br>0,01 g Ag Br<br>unter<br>n/2 KOH<br>belichtet |
|---|---|---|---|---|
| | Von der Kalilauge aufgenommenes Brom: | | | |
| 1 | 0,0091 g<br>= 0,71 % | 0,0078 g<br>= 1,83 % | 0,0075 g<br>= 17,65 % | 0,0029 g = 67,44 %<br>(0,0033 g = 76,74 %) |
| 2 | 0,0078 g<br>= 0,62 % | 0,0071 g<br>= 1,70 % | 0,0066 g<br>= 18,86 % | — |
| 3 | 0,0071 g<br>= 0,56 % | 0,0065 g<br>= 1,58 % | 0,0057 g<br>= 20,07 % | — |
| 4 | 0,0066 g<br>= 0,53 % | 0,0059 g<br>= 1,46 % | — | — |

setzungsprodukte in bestimmter Menge gebildet, so hört die Bromabspaltung auf. Das Bromsilber liefert nur das Material für die Belichtungsprodukte, die ihrerseits bestimmend für den Grad der Umsetzung sind.

Freilich wird diese um so leichter und vollständiger erfolgen, je größer die belichtete Bromsilbermenge ist; denn um so größer ist dann auch die dem Lichte dargebotene Oberfläche und damit um so vollständiger die Absorption und chemische Wirksamkeit des Lichtes.

Die Beobachtung, daß bei wiederholten Belichtungen unter neuer Kalilauge kleinere Brommengen abgespalten werden, schließt sich vorstehenden Überlegungen gut an: es genügt in diesem Falle eine kleinere Brommenge um die Wirkung des Lichtes aufzuheben; denn es ist schon bei Beginn eines solchen Versuches ein Produkt der Lichtwirkung — reduziertes Bromsilber — vorhanden. Außerdem ist auch die Absorption des Lichtes durch dieses dunkle Belichtungsprodukt erschwert.

---

Durch die Versuche I—IV war festgestellt worden, daß schon nach dreistündiger Belichtung — bei den schon wiederholt angegebenen Versuchsbedingungen — ein Gleichgewichtszustand zwischen den Substanzen Bromsilber, halb normaler Kalilauge und den Belichtungsprodukten eingetreten war; denn nach sechsstündiger Belichtung er-

## Tabelle 1.

| Versuchs-No. | Eingeführte Bromsilbermenge | Eingeführte Silbermenge | Eingeführte Brommenge |
|---|---|---|---|
| XIV | 0,01 g | 0,0057 g | 0,0043 g |

## Tabelle 2.

| Versuchs-No. | Gewicht des Belichtungsproduktes | Bei Bestimmung des in die Kalilauge übergegangenen Broms erhaltene Silbermenge | Durch Berechnung erhaltene Brommenge in der Kalilauge in Prozenten des eingeführten Broms |
|---|---|---|---|
| XIV | 0,0073 g | 0,0045 g | 0,0033 g = 76,74 % |

## Tabelle 3.

| Versuchs-No. | Belichtungsprodukt | | Bromsilbermenge | |
|---|---|---|---|---|
| | berechnet aus Bromsilber minus Bromverlust | direkt bestimmt | berechnet aus Belichtungsprodukt plus Brom der Kalilauge | eingeführt |
| XIV | 0,0067 g | 0,0073 g | 0,0106 g | 0,1 g |

gaben die Analysen der Kalilauge und des Belichtungsproduktes dieselben Resultate als nach dreistündiger Lichteinwirkung.

Es war nun interessant festzustellen, innerhalb welcher Zeit der durch frühere Versuche erkannte, durch das Licht hervorgerufene Gleichgewichtszustand zwischen den Substanzen Bromsilber, Kalilauge und den Belichtungsprodukten tatsächlich eintritt.

Versuch XV,

der sich in sechs Teilversuche gliederte, sollte hierüber Aufschluß geben. Je 1 g Bromsilber, im Belichtungszylinder gefällt, wurde eine halbe Stunde, eine Stunde usw. belichtet, bis eine dreistündige Belichtungszeit erreicht war. Nach dieser Zeit ist zufolge der Versuche I—IV der Gleichgewichtszustand sicher eingetreten.

Der Bromgehalt der Kalilauge wurde in jedem einzelnen Falle wie bisher gewichtsanalytisch bestimmt.

Das Belichtungsprodukt besteht nach früheren Versuchen nur aus Silber und Brom; daher kann das Gewicht desselben als Versuchskontrolle dienen.

Nach jeder Belichtung wurde auch das Oxydations-Potential der bromierten Kalilauge in früher beschriebener Weise gemessen.

Die Ergebnisse der einzelnen Belichtungen können aus beiliegenden Tabellen entnommen werden.

Aus der Versuchstabelle ergibt sich nun:

| Belichtungszeit | 1/2 St. | 1 St. | 1 1/2 St. | 2 St. | 2 1/2 St. | 3 St. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Von der 1/2 KOH aufgenommene Brommenge | 6,2 mg | 6,4 mg | 7,9 mg | 8,4 mg | 9,3 mg | 9,2 mg |

d. h. der Gleichgewichtszustand ist bei meinen Versuchsbedingungen nach ca. 2 1/2 Stunden eingetreten.

Bei allen dreistündigen Belichtungsversuchen war also tatsächlich der Gleichgewichtszustand eingetreten, wie dies ja auch schon aus den Versuchen III und IV hervorgeht, bei denen die Belichtung sechs Stunden vorgenommen wurde.

Auch hier sei wieder auf die gemessenen Oxydations-Potentiale verwiesen; sie liegen — von einer Unregelmäßigkeit bei Belichtung 2 abgesehen — bei längerer Belichtung nicht so hoch als bei kürzerer.

## Tabelle 1.

Eingeführte Bromsilbermenge bei jedem Teilversuch 1 g.

## Tabelle 2.

| Versuchs-No. | Teilversuch | Belichtungszeit | Gemessenes Oxydations-Potential | Bei Bestimmung des in die Kalilauge übergegangenen Broms erhaltene Silbermenge | Gewicht des Belichtungsproduktes | Berechneter Bromgehalt der Kalilauge in Prozenten des eingeführten Broms |
|---|---|---|---|---|---|---|
| XV | 1 | ½ St. | KOH \| Pt<br>Br<br>←<br>+0,312 Volt | 0,0084 g | 0,9931 g | 0,0062 g<br>= 1,46 % |
| | 2 | 1 St. | KOH \| Pt<br>Br<br>←<br>+0,332 Volt | 0,0086 g | 0,9932 g | 0,0061 g<br>= 1,50 % |
| | 3 | 1½ St. | KOH \| Pt<br>Br<br>←<br>+0,271 Volt | 0,0107 g | 0,9918 g | 0,0079 g<br>= 1,86 % |
| | 4 | 2 St. | KOH \| Pt<br>Br<br>←<br>+0,268 Volt | 0,0113 g | 0,9913 g | 0,0084 g<br>= 1,97 % |
| | 5 | 2½ St. | KOH \| Pt<br>Br<br>←<br>+0,247 Volt | 0,0126 g | 0,9911 g | 0,0093 g<br>= 2,18 % |
| | 6 | 3 St. | KOH \| Pt<br>Br<br>←<br>+0,246 Volt | 0,0124 g | 0,9903 g | 0,0092 g<br>= 2,16 % |

## Tabelle 3.

| Versuchs-No. | Teilversuch | Belichtungsprodukt | | Bromsilbermenge | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | berechnet aus Bromsilber minus Bromverlust | direkt bestimmt | berechnet aus Belichtungsprodukt plus Brom der Kalilauge | eingeführt |
| XV | 1 | 0,9938 g | 0,9931 g | 0,9993 g | 1 g |
| | 2 | 0,9936 g | 0,9932 g | 0,9996 g | 1 g |
| | 3 | 0,9921 g | 0,9918 g | 0,9997 g | 1 g |
| | 4 | 0,9916 g | 0,9913 g | 0,9997 g | 1 g |
| | 5 | 0,9907 g | 0,9911 g | 1,0004 g | 1 g |
| | 6 | 0,9908 g | 0,9903 g | 0,9995 g | 1 g |

Es sei hier ferner noch darauf aufmerksam gemacht, daß die hier und früher gemessenen Oxydations-Potentiale auf den in die Tabellen eingetragenen konstanten Wert sich erst nach $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden einstellten.

## Zusammenfassung der Versuche mit Kalilauge.

Wird Bromsilber unter halb normaler Kalilauge belichtet, so tritt ein Gleichgewichtszustand ein zwischen dem dunklen (festen) Belichtungsprodukt und der bromierten Kalilauge. Das Bromsilber verliert einen bestimmten Teil seines Broms, womit die Reaktion zum Stillstand kommt. Dies ist nach $2^1/_2$ Stunden der Fall.

Die Menge des Bromsilbers spielt hierbei nur eine untergeordnete Rolle. Die Dissoziation des Bromsilbers im Licht scheint vielmehr durch die entstehenden Produkte bezw. ihre Potentiale geregelt zu werden.

Das dunkle, feste Belichtungsprodukt besteht bei Anwendung von halb normaler Kalilauge nur aus Silber und Brom (stellt vielleicht unverändertes Bromsilber und Silbersubbromür dar).

Bei Anwendung konzentrierterer Kalilauge z. B. $^1/_1$ normaler, enthält das Belichtungsprodukt auch etwas Silberoxyd, entstanden durch teilweise Umsetzung von Bromsilber mit Kalilauge.

Die Anwesenheit von halogenfreien Oxydationsmitteln, z. B. von Kaliumnitrat, hat auf die Zersetzung des Bromsilbers im Licht den Einfluß, daß die abgegebene Brommenge etwas geringer wird.

Wird der zwischen den Produkten Bromsilber, Kalilauge und den Belichtungsprodukten nach der Belichtung eingetretene Gleichgewichtszustand dadurch gestört, daß neue (noch nicht bromierte) Kalilauge an Stelle der bromierten zugeführt wird, so tritt bei weiterer Belichtung eine neue Bromabgabe seitens des dunklen Belichtungsproduktes an die Kalilauge ein, jedoch sind die später abgegebenen Brommengen stets geringer als die früher in Freiheit gesetzten. Dies erklärt sich dadurch, daß in

diesem Falle ja auch das Ausgangsprodukt der Belichtung bromärmer ist als das ursprüngliche Bromsilber, wodurch die Oxydations-Potentiale der Belichtungsprodukte sich entsprechend ändern.

## II. Untersuchungen über die Belichtung von Bromsilber unter Ammoniak.

Nachdem die Verhältnisse, die bei der Belichtung von Bromsilber unter Kalilauge auftreten, festgestellt waren, führte ich eine weitere Reihe von Versuchen aus, um die Erscheinungen zu studieren, die — bei sonst gleichen Versuchsbedingungen — beim Ersatz der Kalilauge durch Ammoniak sich ergeben. Es war schon im vorhinein anzunehmen, daß dabei einige Änderungen eintreten müssen.

In erster Linie ist Bromsilber, das in Kalilauge unlöslich ist, in Ammoniak merklich löslich. Das in den Belichtungszylinder eingeführte Bromsilber wird sich daher bei Zugabe von verdünntem Ammoniak zum geringen Teile lösen, d. h. die zur Belichtung kommende Menge festen Bromsilbers ist kleiner als die in das Belichtungsgefäß eingeführte. Dies bestätigen auch die späteren Versuche.

Wir haben daher bei Anwendung von Ammoniak einen komplizierteren Fall: im Belichtungszylinder befindet sich festes Bromsilber und eine ammoniakalische Bromsilberlösung. Es läßt sich nicht im vorhinein sagen, ob beide dem Lichte gegenüber sich gleich oder verschieden verhalten.

Daher war es nötig, zunächst das Verhalten einer ammoniakalischen Bromsilberlösung im Licht zu studieren.

### Versuch XVI.

In der Dunkelkammer stellte ich aus den theoretischen Mengen von Silbernitrat und Bromkalium durch Fällen ein Gramm Bromsilber dar und reinigte es durch Dekantieren und Auswaschen von dem als Nebenprodukt entstehenden Kaliumnitrat.

Hierauf setzte ich so viel (80 $cm^3$) 25 prozentiges Ammoniak im Dunkeln hinzu, bis vollständige Lösung eingetreten war, was ca. 50 Stunden in Anspruch nahm.

Sodann brachte ich ca. 40 $cm^3$ der hellgelben klaren Lösung ohne Glaskugeln in den Belichtungszylinder und belichtete drei Stunden.

Die Lösung war nach der Belichtung unverändert, d. h. ebenso klar und von hellgelber Farbe als vorher; trotzdem sie ca. $^1/_2$ g Bromsilber gelöst enthielt, war eine Ausscheidung eines bromärmeren Belichtungsproduktes nicht festzustellen.

Nach einer weiteren fünfstündigen Belichtung war ebenfalls keine Änderung an der klaren Lösung zu konstatieren.

Nun brachte ich Glaskugeln in den rotierenden Belichtungszylinder, um durch Reibung die Ausscheidung eines Belichtungsproduktes zu fördern.

Nach weiterer dreistündiger Belichtung konnte ich — obwohl die ammoniakalische Bromsilberlösung nunmehr elf Stunden dem Bogenlampenlichte ausgesetzt war — nur einen negativen Erfolg feststellen.

Die anderen 40 $cm^3$ der ammoniakalischen Bromsilberlösung ließ ich in verschlossener Flasche im Tageslicht stehen; sie waren nach Wochen noch unverändert.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die Lösung des Bromsilbers in Ammoniak gegen Licht äußerst unempfindlich ist.

Dies ist für die folgenden Versuche grundlegend; denn es zeigt, daß der vom Ammoniak gelöste Teil des Bromsilbers sich an der Belichtungsreaktion nicht beteiligt, die aber mit dem festen Bromsilber auch unter Ammoniak vor sich geht, wie die folgenden Versuche ergeben.

---

Ich unternahm nun zunächst Versuche, die zeigen sollten, ob bei Belichtung von Bromsilber, das in Ammoniak suspendiert ist, eine Abspaltung von Brom erfolgt, und ob auch hier ein Gleichgewichtszustand zwischen Bromsilber, Belichtungsprodukten und Ammoniak auftritt, ähnlich dem bei Verwendung von Kalilauge als brombindendes Mittel.

Sollte ein Gleichgewichtszustand sich ausbilden, so war ferner festzustellen, innerhalb welcher Zeit dieser eintreten und welche chemische Zusammensetzung das feste Belichtungsprodukt aufweisen würde.

Außerdem war im Falle einer Zersetzung des Bromsilbers im Licht unter Ammoniak zu ermitteln, welche Brommengen vom Ammoniak gebunden werden.

Um diese Verhältnisse zu klären, verwendete ich die gleiche Versuchsmethode wie früher, nur mit dem Unterschied, daß ich die halb normale Kalilauge durch halb normales Ammoniak ersetzte.

Die Analysen der Belichtungsprodukte und des Ammoniaks bezüglich seines Bromgehaltes wurden in analoger Weise wie bei Verwendung von Kalilauge bewerkstelligt.

## Versuche XVII—XX.

Zur Belichtung kam bei jedem einzelnen Versuch je 1 g Bromsilber, das im Belichtungszylinder gefällt wurde.

Bei den Versuchen XVII und XVIII wurde eine dreistündige, bei Versuch XIX eine sechsstündige und bei Versuch XX eine neunstündige Belichtungsdauer angewendet.

Nach jeder Belichtung wurde wie früher das Oxydations-Potential gemessen und auf die Wasserstoffelektrode als Nullelektrode bezogen.

Bevor ich auf die Zusammenstellung und Diskussion der gewonnenen Resultate eingehe, muß ich auf umstehende Versuchstabellen verweisen.

Aus den Tabellen ergibt sich nun, daß auch bei Belichtung von Bromsilber unter halb normalem Ammoniak im Licht ein Gleichgewichtszustand sich ausbildet zwischen dem festen Belichtungsprodukt einerseits und dem bromierten Ammoniak andererseits; doch ist dieses Gleichgewicht nicht schon nach drei sondern erst nach sechs Stunden eingetreten. (Unterschied gegenüber der Anwendung von halb normaler Kalilauge als brombindendes Mittel.)

Der Bromgehalt des halb normalen Ammoniaks ist nach eingetretenem Gleichgewichtszustand scheinbar größer als bei Anwendung von halb normaler Kalilauge. Dies be-

## Tabelle 1.

| Versuchs-No. | Bei jedem Versuch eingeführte Bromsilbermenge | Eingeführte Silbermenge | Eingeführte Brommenge |
|---|---|---|---|
| XVII-XX | 1 g | 0,5745 g | 0,4255 g |

## Tabelle 2.

| Versuchs-No. | Belichtungszeit | Gemessenes Oxydations-Potential | Gewicht des Belichtungsproduktes | Silbergehalt des Belichtungsproduktes | Bei Bestimmung des in das $NH_3$ übergegangenen Broms erhaltene Silbermenge | Bei der Brombestimmung des Belichtungsprod. erhaltene Silbermenge |
|---|---|---|---|---|---|---|
| XVII | 3 Std. | $NH_3$ \| Br \| Pt ← + 0,337 Volt | 0,9784 g | 0,5657 g | 0,0176 g | 0,5553 g |
| XVIII | 3 Std. | $NH_3$ \| Br \| Pt ← + 0,380 Volt | 0,9776 g | 0,5664 g | 0,0190 g | 0,5540 g |
| XIX | 6 Std. | $NH_3$ \| Br \| Pt ← + 0,347 Volt | 0,9790 g | 0,5660 g | 0,0205 g | 0,5552 g |
| XX | 9 Std. | $NH_3$ \| Br \| Pt ← + 0,364 Volt | 0,9797 g | 0,5663 g | 0,0202 g | 0,5559 g |

| Versuchs-No. | Berechneter Bromgehalt im Ammoniak | Berechneter Bromgehalt im Belichtungsprodukt |
|---|---|---|
| XVII | 0,0130 g | 0,4114 g |
| XVIII | 0,0141 g | 0,4104 g |
| XIX | 0,0152 g | 0,4113 g |
| XX | 0,0149 g | 0,4118 g |

## Tabelle 3.

| Versuchs-No. | Gesamtbrom gefunden | Gesamtbrom eingeführt | Silbermenge gefunden | Silbermenge eingeführt | Silbermenge Verlust | Belichtungsprodukt direkt bestimmt | Belichtungsprodukt aus Silber und Brom berechnet |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| XVII | 0,4244 g | 0,4255 g | 0,5657 g | 0,5745 g | 0,0088 g | 0,9784 g | 0,9771 g |
| XVIII | 0,4245 g | 0,4255 g | 0,5664 g | 0,5745 g | 0,0081 g | 0,9776 g | 0,9768 g |
| XIX | 0,4265 g | 0,4255 g | 0,5660 g | 0,5745 g | 0,0085 g | 0,9790 g | 0,9773 g |
| XX | 0,4267 g | 0,4255 g | 0,5663 g | 0,5745 g | 0,0082 g | 0,9797 g | 0,9781 g |

ruht darauf, daß Bromsilber im Ammoniak ziemlich löslich ist und daher ein Teil der im Ammoniak analytisch bestimmten Brommenge nicht durch Einwirkung des Lichtes sondern durch Lösung von festem Bromsilber in das Ammoniak gelangt. Der analytisch bestimmte Bromgehalt des Ammoniaks besteht daher aus zwei Teilen:

1. Brom, das durch Lösung von Bromsilber in das halb normale Ammoniak gelangt ist,

2. Brom, das durch die Belichtung des festen Bromsilbers vom halb normalen Ammoniak aufgenommen wurde.

Ein Maßstab für die Brommenge 1. ergibt sich aus dem in Tabelle 3 verzeichneten Silberverlust. Das aus dem Belichtungsprodukt zurückgewonnene Silber beträgt durchschnittlich ca. 8 mg weniger als das in den Versuch eingeführte. Hieraus berechnet sich die vom halb normalen Ammoniak gelöste Bromsilbermenge und damit die Brommenge 1.

Folgende Tabelle mag die Sachlage veranschaulichen:

| Versuchs-No. | Silberverlust nach Tabelle 3 | Gesamtbromgehalt des $^n/_2$ $NH_3$ | Die durch Lösung von AgBr vom $^n/_2$ $NH_3$ aufgenommene Brommenge | Die infolge Belichtung vom $^n/_2$ $NH_3$ aufgenommene Brommenge | Bemerkung |
|---|---|---|---|---|---|
| XVII | 0,0088 g | 0,0130 g | 0,0065 g | 0,0065 g = 1,55% | Der im Ammoniak gelöste Teil des Bromsilbers beteiligt sich nach Versuch XVI nicht an der Belichtungsreaktion. |
| XVIII | 0,0081 g | 0,0141 g | 0,0060 g | 0,0081 g = 1,93% | |
| XIX | 0,0085 g | 0,0152 g | 0,0063 g | 0,0089 g = 2,12% | |
| XX | 0,0082 g | 0,0149 g | 0,0061 g | 0,0088 g = 2,10% | |

Die Prozente sind bezogen auf das jeweils im festen Bromsilber vorhandene Brom.

Die unter dem Einfluß des Lichtes von dem halb normalen Ammoniak aufgenommenen Brommengen sind ungefähr von gleicher Größe als die bei Gegenwart von Kalilauge unter gleichen Versuchsbedingungen (Gegenwart von Kaliumnitrat) durch Belichtung freigewordenen.

Ein Vergleich mit Versuch VIII ergibt:

| Unter dem Einfluß des Lichtes bis zum Eintritt des Gleichgewichtszustandes aufgenommenes Brom | |
|---|---|
| von der $^n/_2$ Kalilauge | von dem $^n/_2$ Ammoniak |
| 0,0086 g (Versuch VIII) | 0,0089 g (Versuch XIX) |
| 0,0092 g ( „ XV,6) | 0,0088 g ( „ XX) |
| Gleichgewicht nach 3 St. | Gleichgewicht nach 6 St. |

Die Oxydations-Potentiale liegen bei Anwendung von Ammoniak ohne Ausnahme höher als bei Anwendung von Kalilauge. Der Grund ist in der geringeren Hydroxylionen-Konzentration des Ammoniaks gegenüber der Kalilauge zu suchen.

Wie schon erwähnt, tritt bei Belichtung von festem Bromsilber unter halb normalem Ammoniak ein Gleichgewichtszustand zwischem dem Bromsilber, dem Ammoniak und den Belichtungsprodukten ein. Dieses Gleichgewicht ist nach sechs Stunden erreicht und die durch die Lichtwirkung vom Ammoniak aufgenommene Brommenge ist annähernd die gleiche wie bei Anwendung von halb normaler Kalilauge.

Auch hier mußte die Frage entschieden werden, ob die Zersetzung des Belichtungsproduktes weiter geht, wenn dasselbe unter neuem Ammoniak nochmals belichtet wird und in welchem Verhältnis die dabei abgespaltenen Brommengen zu einander stehen.

Um diese Verhältnisse zu klären, unternahm ich

### Versuch XXI.

1 g Bromsilber im Belichtungszylinder gefällt wurde sechs Stunden (die Zeit, nach welcher der Gleichgewichtszustand eingetreten war) belichtet und hierauf das Belichtungsprodukt mit neuem (nicht bromiertem) halb normalem Ammoniak versetzt. Sodann wurde wieder sechs Stunden belichtet und diese Belichtung viermal in angegebener Weise wiederholt. Nach je sechs Stunden wurde das Oxydations-Potential gemessen und der Bromgehalt des Ammoniaks gewichtsanalytisch bestimmt.

## Tabelle 1.

| Versuchs-No. | Eingeführte Bromsilbermenge | Eingeführte Silbermenge | Eingeführte Brommenge | Belichtungszeit |
|---|---|---|---|---|
| XXI | 1 g | 0,5745 g | 0,4255 g | 4 mal je 6 Stunden |

## Tabelle 2a.

| Versuchs-No. | Belichtung | Gemessenes Oxydations-Potential | Bei Bestimmung des in das Ammoniak übergegangenen Broms erhaltene Silbermenge | Durch Berechnung erhaltene Brommenge im Ammoniak | Gesamtbromverlust nach 4 Belichtungen |
|---|---|---|---|---|---|
| XXI | 1 | $NH_3 \mid Pt$ <br> $Br \mid Pt$ <br> $\leftarrow$ <br> $+0{,}339$ Volt | 0,0212 g | 0,0157 g | |
| | 2 | $NH_3 \mid Pt$ <br> $Br \mid Pt$ <br> $\leftarrow$ <br> $+0{,}376$ Volt | 0,0196 g | 0,0145 g | 0,0519 g |
| | 3 | $NH_3 \mid Pt$ <br> $Br \mid Pt$ <br> $\leftarrow$ <br> $+0{,}433$ Volt | 0,0166 g | 0,0123 g | |
| | 4 | $NH_3 \mid Pt$ <br> $Br \mid Pt$ <br> $\leftarrow$ <br> $+0{,}405$ Volt | 0,0126 g | 0,0094 g | |

## Tabelle 2b.

| Gewicht des schließlichen Belichtungsproduktes | Silbergehalt des schließlichen Belichtungsproduktes |
|---|---|
| 0,9178 g | 0,5418 g |

## Tabelle 3.

| Versuchs-No. | Belichtungsprodukt | | Silbermenge | | | Durchschnittlicher Silberverlust pro Belichtung | Die diesem durchschnittlichen Silberverlust entsprechende Brommenge |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | berechnet aus Silber und Brom | direkt bestimmt | direkt bestimmt | eingeführt | Verlust | | |
| XXI | 0,9154 g | 0,9178 g | 0,5418 g | 0,5745 g | 0,0327 g | 0,0082 g | 0,0061 g |

Die Versuchsdaten und -Resultate sind aus beigegebener Tabelle ersichtlich.

Bei der Silberbestimmung des schließlichen Belichtungsproduktes ergab sich nach Tabelle 3 ein Verlust von 0,0327 g Silber. Dieser Verlust erklärt sich wiederum dadurch, daß beim Versetzen des Bromsilbers bezw. des Belichtungsproduktes mit Ammoniak ein Teil des ersteren in Lösung geht. Der durchschnittliche Verlust an Silber beträgt pro Belichtung 0,0082 g, stimmt demnach sehr gut überein mit den Beobachtungen bei den Versuchen XVII—XX. Die dem durchschnittlichen Silberverlust entsprechende Brommenge berechnet sich zu 0,0061 g. Sie ist von der nach jeder Belichtung im Ammoniak bestimmten Gesamtbrommenge zu subtrahieren; dadurch ergeben sich die während jeder sechsstündigen Belichtung infolge der Lichtwirkung vom Ammoniak aufgenommenen Brommengen. Folgende Tabelle mag die Sachlage veranschaulichen:

| Versuchs-No. | Belichtung | Gesamtbromgehalt des $^n/_2$ $NH_3$ | Berechnete Brommenge, die durch Lösen von AgBr vom $NH_3$ durchschnittlich aufgenommen wurde | Brom, das durch Lichtwirkung vom $NH_3$ aufgenommen wurde | Bromverlust in Prozenten des vor jeder Belichtung vorhandenen Broms |
|---|---|---|---|---|---|
| XXI | 1 | 0,0157 g | 0,0061 g | 0,0096 g | 2,29 % |
| | 2 | 0,0145 g | 0,0061 g | 0,0084 g | 2,03 % |
| | 3 | 0,0123 g | 0,0061 g | 0,0062 g | 1,52 % |
| | 4 | 0,0094 g | 0,0061 g | 0,0033 g | 0,82 % |

Aus obiger Tabelle geht hervor, daß auch bei Anwendung von halb normalem Ammoniak als brombindendes Mittel die Reduktion des Belichtungsproduktes nach eingetretenem Gleichgewichtszustand bei nochmaligen Belichtungen unter neuem (nicht bromiertem) Ammoniak weiter geht.

Die durch die Belichtung frei werdenden Brommengen nehmen ab, was ja auch bei Verwendung von halb normaler Kalilauge der Fall war. Es ist eben auch hier das spätere Ausgangsprodukt der Belichtung bromärmer als das ursprüngliche Bromsilber.

## Zusammenfassung der Versuche mit Ammoniak.

Bei der Ersetzung der Kalilauge durch Ammoniak dauert die Einstellung des Gleichgewichtes doppelt so lang und erst nach sechs Stunden ist eine Änderung in den abgespaltenen Brommengen nicht mehr zu konstatieren; das Ammoniak bindet eine bestimmte Menge Brom und länger dauernde Belichtung vermag an der vom Ammoniak aufgenommenen Brommenge nichts zu ändern.

Der Bromgehalt des Ammoniaks wird durch zwei chemisch grundverschiedene Vorgänge bewirkt:

1. Ein Teil des Broms (ca. 0,0061 g) gelangt durch Auflösung von Bromsilber in das Ammoniak.

2. Ein zweiter Teil wird vom Ammoniak infolge der Lichtwirkung aufgenommen (ca. 0,0088 g).

(Die angeführten Zahlen gelten für die Belichtung von 1 g Bromsilber unter 50 $cm^3$ halb normalem Ammoniak.)

Die ammoniakalische Bromsilberlösung ist für die Belichtung äußerst unempfindlich, beteiligt sich also nicht an der Belichtungsreaktion.

Wird das dunkle Belichtungsprodukt nach eingetretenem Gleichgewichtszustand mit neuem (noch nicht bromiertem) Ammoniak versetzt und weiter belichtet, so wird das Belichtungsprodukt unter Bromabgabe noch weiter reduziert, jedoch wird bei jeder späteren Belichtung nicht mehr so viel Brom vom Ammoniak gebunden als bei den vorausgehenden.

Das Belichtungsprodukt besteht nur aus Silber und Brom.

Im Vergleich zur Anwendung von halb normaler Kalilauge als brombindendes Mittel ist anzugeben, daß dort der Gleichgewichtszustand früher d. h. schon nach drei Stunden eintritt.

Die infolge der Belichtung von der Kalilauge bezw. dem Ammoniak bis zum Eintritt des Gleichgewichtes auf-

genommenen Brommengen sind bei Belichtung von 1 g Bromsilber annähernd die gleichen.

Bei wiederholter Belichtung ein und desselben Belichtungsproduktes unter Erneuerung des brombindenden Mittels nehmen die durch das Licht in Freiheit gesetzten Brommengen bei Anwendung von Ammoniak rascher ab als bei Verwendung von Kalilauge. Der Grund ist darin gegeben, daß bei Zugabe von reinem Ammoniak Bromsilber in Lösung geht und so sich das Verhältnis zwischen unverändertem und reduziertem Bromsilber viel rascher zugunsten des letzteren verschiebt als bei Belichtung unter Kalilauge.

Die Oxydations-Potentiale der bromierten Lösungen liegen bei Ammoniak infolge der geringeren Hydroxylionen-Konzentration höher als bei Kalilauge.

## III. Belichtung von Bromsilber unter Pottasche.

Heydenreich konnte sich bei seinen elektromotorischen Messungen ein klares Bild über die Reduktion des Bromsilbers im Licht bei Gegenwart von Pottaschelösung nicht verschaffen. Dies veranlaßte mich Bromsilber unter Pottaschelösung zu belichten und die sich hierbei abspielenden Vorgänge analytisch zu untersuchen.

Es ist klar, daß sich hierbei, namentlich gegenüber den Verhältnissen bei Verwendung von Ammoniak, Unterschiede ergeben müssen; denn Bromsilber ist in Ammoniak merklich löslich, in Pottaschelösung hingegen nicht. Gegenüber den Erscheinungen bei Anwendung von Kalilauge war eine Bildung von Silberoxyd — selbst bei Verwendung von höherer Pottaschekonzentration — kaum zu erwarten.

Die Versuchsanordnung blieb unverändert, die Analyse des festen Belichtungsproduktes bezw. der bromierten Pottaschelösung wurde nach den gleichen Methoden ausgeführt, wie bei den Versuchen mit Kalilauge bezw. Ammoniak.

## Versuch XXII.

Belichtungszeit $2^1/_2$ Stunden.

| Eingeführte Bromsilbermenge | Eingeführte Silbermenge | Eingeführte Brommenge |
|---|---|---|
| 1 g | 0,5745 g | 0,4255 g |

## Tabelle 2.

| Gewicht des Belichtungs-Produktes | Silbergehalt des Belichtungs-Produktes | Bei der Brombestimmung des Belichtungs-Produktes erhaltene Silbermenge | Bei Bestimmung des in die Pottasche übergegangenen Broms erhalt. Silbermg. | Durch Berechnung erhaltene Brommenge | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | im Belichtungs-Produkt | in dem $^n/_2$ $K_2CO_3$ |
| 0,9958 g | 0,5741 g | 0,5683 g | 0,0064 g | 0,4210 g | 0,0047 g |

## Tabelle 3.

| Gesamtbrom | | Silbermenge | | Belichtungsprodukt | | Bromverlust |
|---|---|---|---|---|---|---|
| gefunden | eingeführt | gefunden | eingeführt | direkt bestimmt | aus Silber und Brom berechnet | in Prozenten des Bromgehaltes |
| 0,4257 g | 0,4255 g | 0,5741 g | 0,5745 g | 0,9958 g | 0,9951 g | 1,11 % |

Versuch XXII.

Zur Belichtung kam 1 g Bromsilber, das im Belichtungszylinder in bekannter Weise hergestellt wurde. Die Konzentration der Pottaschelösung wählte ich halb normal; ihr Volumen betrug 50 $cm^3$. Die Belichtungszeit war $2^1/_2$ Stunden.

Vorstehende Tabellen geben Aufschluß über die Versuchsdaten und -Resultate.

Zu denselben ist noch Folgendes zu bemerken: Die Farbe des Belichtungsproduktes war wesentlich heller (schmutzig grün) als bei Verwendung von Kalilauge oder Ammoniak als brombindendes Mittel. (Farbe in diesem Falle dunkelbraun bis schwarz.) In der Extraktion des festen Belichtungsproduktes mit Essigsäure war durch Fällen mit verdünnter Salzsäure Silber nicht nachzuweisen, d. h. Silberoxyd konnte im Belichtungsprodukt nicht enthalten sein.

Das feste Belichtungsprodukt bestand auch in diesem Falle nur aus Silber und Brom.

Der Bromgehalt der Pottaschelösung war wesentlich geringer als bei den analogen Versuchen mit Kalilauge bezw. Ammoniak. Er betrug nur 0,0047 g Brom = 1,11% des Gesamtbroms.

(Vergleiche: Versuche XV, Teilversuch 5 . . . Seite 42
und Versuch XVII und XVIII . . . „ 47)

---

Um nun zu ermitteln, ob der Gleichgewichtszustand schon erreicht ist, oder ob bei längerer Dauer der Belichtung die Reduktion des Bromsilbers unter halb normaler Pottasche noch weiter vor sich gehe, wurde

Versuch XXIII

unternommen. Bei sonst den gleichen Versuchsbedingungen wählte ich die doppelte Belichtungszeit, d. h. fünf Stunden.

Beigegebene Tabellen enthalten die Versuchsdaten und -Resultate.

Das feste Belichtungsprodukt hat seine Farbe kaum verändert und erscheint wieder schmutzig grün; es besteht nur aus Silber und Brom. Silberoxyd hat sich trotz

## Versuch XXIII.

Belichtungszeit 5 Stunden.

| Eingeführte Bromsilbermenge | Eingeführte Silbermenge | Eingeführte Brommenge |
|---|---|---|
| 1 g | 0,5745 g | 0,4255 g |

## Tabelle 2.

| Gewicht des Belichtungsproduktes | Silbergehalt des Belichtungsproduktes | Bei der Brombestimmung des Belichtungsproduktes erhaltene Silbermenge | Bei Bestimmung des in das $^1/_2 K_2CO_3$ übergegang. Broms erhalt. Silbermg. | Durch Berechnung erhaltene Brommenge | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | im Belichtungsprodukt | in dem $^1/_2 K_2CO_3$ |
| 0,9936 g | 0,5737 g | 0,5652 g | 0,0082 g | 0,4187 g | 0,0061 g |

## Tabelle 3.

| Gesamtbrom | | Silbermenge | | Belichtungsprodukt | | Bromverlust |
|---|---|---|---|---|---|---|
| gefunden | eingeführt | gefunden | eingeführt | direkt bestimmt | aus Silber und Brom berechnet | in Prozenten des Bromgehaltes |
| 0,4248 g | 0,4255 g | 0,5737 g | 0,5745 g | 0,9936 g | 0,9924 g | 1,43 % |

längerer Versuchsdauer nicht gebildet. Die von der halb normalen Pottasche aufgenommene Brommenge ist etwas größer als bei Versuch XXII; sie beträgt 0,0061 g Brom = 1,43 % des Gesamtbromgehaltes.

Zur Einstellung des Gleichgewichtszustandes genügte daher eine zweieinhalbstündige Belichtung noch nicht.

Es war nun unbedingt nötig, festzustellen, ob bei noch längerer Belichtungsdauer die vom Bromsilber an die halb normale Pottasche abzugebende Brommenge wesentlich zunehmen würde.

Dazu diente

Versuch XXIV,

bei dem 1 g Bromsilber, im Belichtungszylinder hergestellt, unter 50 $cm^3$ halb normaler Pottasche 7½ Stunden belichtet wurde.

Aus den beigegebenen Versuchstabellen ergibt sich, daß in der Tat die an die halb normale Pottaschelösung abgegebene Brommenge wiederum zugenommen hat und zwar von 0,0061 g Brom bei fünfstündiger Belichtung auf 0,0072 g Brom bei siebeneinhalbstündiger Belichtung oder in Prozenten: von 1,43 % auf 1,69 %.

Das feste schmutzig grüne Belichtungsprodukt war wieder nur aus Silber und Brom zusammengesetzt.

Vergleichen wir die bei den Versuchen XXII, XXIII und XXIV an die Pottaschelösungen abgegebenen Brommengen, so ergibt sich:

Belichtung von 1 g AgBr unter 50 $cm^3$ n/2 $K_2CO_3$

| Belichtungszeit . . . . . | 2½ Std. | 5 Std. | 7½ Std. |
|---|---|---|---|
| An die n/2 $K_2CO_3$ abgegebene Brommenge in Prozenten bezogen auf den Gesamtbromgehalt . . . . . | 1,11 % | 1,43 % | 1,69 % |

Aus diesen Prozentzahlen geht deutlich hervor, daß wir uns auch bei der Zersetzung des Bromsilbers im Licht unter halb normaler Pottasche einem Gleichgewichtszustand nähern; nur scheint derselbe bei gleicher Lichtintensität später einzutreten als bei den Versuchen, bei welchen die

## Versuch XXIV.

Belichtungszeit $7^1/_2$ Stunden.

| Eingeführte Bromsilbermenge | Eingeführte Silbermenge | Eingeführte Brommenge |
|---|---|---|
| 1 g | 0,5745 g | 0,4255 g |

## Tabelle 2.

| Gewicht des Belichtungsproduktes | Silbergehalt des Belichtungsproduktes | Bei der Brombestimmung des Belichtungsproduktes erhaltene Silbermenge | Bei Bestimmung des in das $^n/_2\,K_2CO_3$ übergegang. Broms erhalt. Silbermg. | Durch Berechnung erhaltene Brommenge | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | im Belichtungsprodukt | in dem $^n/_2\,K_2CO_3$ |
| 0,9919 g | 0,5738 g | 0,5650 g | 0,0097 g | 0,4186 g | 0,0072 g |

## Tabelle 3.

| Gesamtbrom | | Silbermenge | | Belichtungsprodukt | | Bromverlust |
|---|---|---|---|---|---|---|
| gefunden | eingeführt | gefunden | eingeführt | direkt bestimmt | aus Silber und Brom berechnet | in Prozenten des Bromgehaltes |
| 0,4258 g | 0,4255 g | 0,5738 g | 0,5745 g | 0,9919 g | 0,9924 g | 1,69 % |

Zersetzung des Bromsilbers unter Kalilauge bezw. Ammoniak studiert wurde. Der Grund für die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit (hinsichtlich der Reduktion des Bromsilbers im Licht) bei Verwendung von Kalilauge, Ammoniak, bezw. Pottasche als brombindende Mittel wird noch durch einen späteren Versuch klargelegt werden.

Zunächst entschloß ich mich noch einen, den Versuchen XXII, XXIII und XXIV analogen

Versuch XXV

mit zehnstündiger Belichtungszeit auszuführen um festzustellen, ob ev. nach ca. $7^1/_2$ Stunden ein Stillstand in der Zersetzung des Bromsilbers eingetreten ist.

Die Resultate dieses Versuches sind aus den Tabellen ersichtlich.

Es zeigt sich, daß Erhöhung der Belichtungszeit jetzt keinen Einfluß mehr hat auf die Größe der Brommenge, die von 1 g Bromsilber bei Belichtung unter 50 $cm^3$ halb normaler Pottasche an diese abgegeben wird. Eine Änderung der Eigenschaften und Zusammensetzung des festen Belichtungsproduktes war nicht festzustellen.

---

Es tritt also bei Belichtung von Bromsilber unter Pottasche zwischen den Substanzen Bromsilber, halb normaler Pottasche und den Belichtungsprodukten ein Gleichgewichtszustand ein, wozu eine Belichtungszeit von ca. 7—8 Stunden erforderlich ist. Die während dieser Zeit vom Bromsilber an die Pottasche abgegebene Brommenge ist etwas geringer als die bei Verwendung von Kalilauge bezw. Ammoniak. (Vergleiche: Versuch VIII . . . . . Seite 22
und „ XX . . . . . „ 48)

---

Bei den Versuchen XXII—XXV hat sich ergeben, daß bei Belichtung von Bromsilber unter halb normaler Pottasche im festen Belichtungsprodukt Silberoxyd in nachweisbaren Mengen nicht auftritt. Diese Erscheinung war durchaus nicht überraschend; denn auch bei Anwendung von halb normaler Kalilauge als brombindendes Mittel konnte ich analytisch Silberoxyd nicht nachweisen; wohl

## Versuch XXV.

Belichtungszeit 10 Stunden.

| Eingeführte Bromsilbermenge | Eingeführte Silbermenge | Eingeführte Brommenge |
|---|---|---|
| 1 g | 0,5745 g | 0,4255 g |

## Tabelle 2.

| Gewicht des Belichtungsproduktes | Silbergehalt des Belichtungsproduktes | Bei der Brombestimmung des Belichtungsproduktes erhaltene Silbermenge | Bei Bestimmung des in die Pottasche übergegangenen Broms erhalt. Silbermg. | Durch Berechnung erhaltene Brommenge | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | im Belichtungsprodukt | in dem $^n/_2$ $K_2CO_3$ |
| 0,9923 g | 0,5740 g | 0,5641 g | 0,0095 g | 0,4179 g | 0,0070 g |

## Tabelle 3.

| Gesamtbrom | | Silbermenge | | Belichtungsprodukt | | Bromverlust |
|---|---|---|---|---|---|---|
| gefunden | eingeführt | gefunden | eingeführt | direkt bestimmt | aus Silber und Brom berechnet | in Prozenten des Bromgehaltes |
| 0,4249 g | 0,4255 g | 0,5740 g | 0,5745 g | 0,9923 g | 0,9919 g | 1,65 % |

aber war dies der Fall bei Verwendung von $^1/_1$ normaler Kalilauge. Folgender

Versuch XXVI

sollte nun darüber Aufschluß geben, ob bei Erhöhung der Pottasche-Konzentration Silberoxyd im festen Belichtungsprodukt auftritt. Außerdem sollte bei diesem Versuch durch Messung des Oxydations-Potentiales der bromierten Pottaschelösung ein Vergleich gegenüber den Versuchen mit Kalilauge bezw. Ammoniak gewonnen werden. Die Belichtungszeit wählte ich zehnstündig, da nach dieser Zeit der Gleichgewichtszustand in der Zersetzung des Bromsilbers im Licht unter Pottasche sicher eingetreten ist.

Die Analyse des Belichtungsproduktes, welches nach den Versuchen XXII—XXV stets nur Silber und Brom enthielt, blieb unausgeführt.

Umstehende Tabelle enthält die Versuchsdaten und -Resultate.

Es zeigt sich nun zunächst, daß das feste Belichtungsprodukt nachweisbare Mengen von Silberoxyd nicht enthält; denn mit verdünnter Salzsäure ließ sich in der essigsauren Extraktion des Belichtungsproduktes Silber nicht nachweisen. (Unterschied gegenüber der Verwendung von Kalilauge als brombindendes Mittel.)

Die an die normale Pottaschelösung abgegebene Brommenge = 0,0085 g ist, wenn auch etwas geringer, doch wieder annähernd gleich groß derjenigen, welche bis zum Eintritt des Gleichgewichtes durch Belichtung von 1 g Bromsilber an Kalilauge bezw. Ammoniak abgegeben wurde. (Vergleiche: Versuch IX und Versuche XIX und XX.)

Das Oxydations-Potential der bromierten Pottaschelösung liegt höher als bei den entsprechend bromierten Ätzkali- und Ammoniaklösungen.

Bei Messung der Oxydations-Potentiale machte ich die Beobachtung, daß dieselben sich erst nach einiger Zeit auf den konstanten Wert einstellen. Ich habe im Folgenden die Zeiten dieser Einstellung notiert:

Tabelle 1.

| Versuchs-No. | Eingeführte Bromsilbermenge | Eingeführte Silbermenge | Eingeführte Brommenge | Belichtungszeit |
|---|---|---|---|---|
| XXVI | 1 g | 0,5745 g | 0,4255 g | 10 Stunden |

Tabelle 2.

| Versuchs-No. | Gemessenes Oxydations-Potential | Gewicht des Belichtungs-produktes | Bei der Brom-bestimmung des $nK_2CO_3$ erhaltene Silber-menge | Durch Berech-nung erhaltene Brommenge in dem $nK_2CO_3$ |
|---|---|---|---|---|
| XXVI | $nK_2CO_3$ \| Br \| Pt ← + 0,533 Volt | 0,9934 g | 0,0115 g | 0,0085 g |

$$\text{— Pol} \quad \text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \xrightarrow{+\,0{,}283\ \text{Volt}} \quad \text{n/K}_2\text{CO}_3 \mid \text{Br} \quad \text{Pt} \quad \xleftarrow{} \quad \text{+ Pol}$$

$\xleftarrow{}$

| | | |
|---|---|---|
| $10^h\ 25'$ | 0,156 Volt | |
| $10^h\ 40'$ | 0,210 „ | |
| $10^h\ 55'$ | 0,250 „ | konstant |
| $11^h\ 30'$ | 0,250 „ | |
| $12^h$ | 0,250 „ | |

Hieraus berechnet sich:

$$\text{n/K}_2\text{CO}_3 \mid \text{Br} \quad \text{Pt} \quad \xleftarrow{} \quad +\,0{,}533\ \text{Volt}$$

bezogen auf die Wasserstoffelektrode als Nullelektrode.

## Zusammenfassung der Versuche mit Pottasche.

Wird Bromsilber (bei Gegenwart von Kaliumnitrat) unter Pottasche belichtet, so tritt nach 7—8 Stunden ein Gleichgewicht ein zwischen den Substanzen Bromsilber, Pottasche und den Belichtungsprodukten. Die Farbe des festen Belichtungsproduktes ist schmutzig grün; es besteht nur aus Silber und Brom, enthält kein Silberoxyd. Die an die Pottasche abgegebene Brommenge beträgt je nach der Konzentration der Pottaschelösung 7,0—8,5 mg (bei Belichtung von 1 g Bromsilber unter 50 $cm^3$ Pottaschelösung).

Im Vergleich zu den Versuchen, bei welchen Kalilauge bezw. Ammoniak als brombindende Mittel angewendet wurden, ist zu bemerken, daß bei Verwendung von normaler Kalilauge das Belichtungsprodukt geringe Mengen von Silberoxyd enthielt, was bei Belichtung von Bromsilber unter gleich konzentrierten Lösungen von Ammoniak und Pottasche nicht der Fall war. Außerdem ist das Belichtungsprodukt, wenn Kalilauge oder Ammoniak als brom-

bindende Mittel in den Versuch eingeführt werden, nach eingetretenem Gleichgewichtszustand viel dunkler gefärbt als bei Gegenwart von Pottasche. Die durch die Lichtwirkung aus dem Bromsilber abgespaltenen Brommengen zeigen bei allen drei Versuchen keine zu großen Verschiedenheiten. Die Oxydations-Potentiale der bromierten Lösungen liegen am höchsten bei Pottasche, weniger hoch bei Ammoniak und am tiefsten bei Kalilauge. Dies ist jedenfalls durch die verschiedenen Hydroxylionen-Konzentrationen zu erklären. Bei Verwendung von Kalilauge war der Gleichgewichtszustand eingetreten nach $2^1/_2$ Stunden, bei Ammoniak nach 6 Stunden, bei Pottasche nach 7—8 Stunden. Die Abnahme der Hydroxylionen-Konzentrationen scheint also einen verzögernden Einfluß hervorzurufen auf die Zersetzung von Bromsilber im Licht unter den genannten Lösungen.

## IV. Belichtung von Bromsilber unter Schwefelsäure.

Um die oben ausgesprochene Vermutung, daß die Gegenwart von Hydroxylionen die Zersetzung des Bromsilbers im Licht begünstige, auf ihre Richtigkeit zu prüfen, führte ich noch einen Versuch aus, bei dem eine wesentliche Verminderung der Hydroxylionen-Konzentration vorgenommen wurde und zwar durch Ersatz der alkalischen Lösung durch eine saure.

Zu diesem Zweck wurde im

Versuch XXVII

1 g Bromsilber, im Belichtungsgefäß gefällt, unter 50 $cm^3$ halb normaler (= äquivalenter) Schwefelsäure der Wirkung des Lichtes ausgesetzt. Als Belichtungszeit wählte ich die Zeit, nach welcher unter Kalilauge der Gleichgewichtszustand eingetreten war, d. h. $2^1/_2$ Stunden. Der Bromgehalt der Schwefelsäure wurde gewichtsanalytisch bestimmt. Umstehende Tabellen zeigen die Versuchsdaten und -Resultate.

## Tabelle 1.

| Versuchs-No. | Eingeführte Bromsilbermenge | Eingeführte Silbermenge | Eingeführte Brommenge | Belichtungszeit |
|---|---|---|---|---|
| XXVII | 1 g | 0,5745 g | 0,4255 g | $2^1/_2$ Stunden |

## Tabelle 2.

| Versuchs-No. | Gewicht des Belichtungsproduktes | Bei Bestimmung des in die $^n/_2\,H_2SO_4$ übergegangenen Broms erhaltene Silbermenge | Durch Berechnung erhaltene Brommenge in der $^n/_2\,H_2SO_4$ |
|---|---|---|---|
| XXVII | 0,9988 g | 0,0012 g | 0,0009 g |

## Tabelle 3.

| Versuchs-No. | Belichtungsprodukt | |
|---|---|---|
| | direkt bestimmt | aus Bromsilber minus Bromverlust berechnet |
| XXVII | 0,9988 g | 0,9991 g |

Das Bromsilber war nach $2^1/_2$ Stunden unverändert, d. h. von hellgelber Farbe und in der Tat ergab die Wägung des Belichtungsproduktes (= 0,9988 g) und die Bestimmung des Bromgehaltes der Schwefelsäure (= 0,0009 g), daß eine Reduktion des Bromsilbers im Licht unter Schwefelsäure fast gar nicht eingetreten war.

Daraus ergibt sich also, daß Abnahme der Hydroxylionen-Konzentration die Zersetzung des Bromsilbers im Licht ungünstig beeinflußt.

## V. Belichtung von Bromsilber unter Äthylalkohol.

Es hat sich durch die bisherigen Versuche gezeigt, daß das durch Belichtung aus dem Bromsilber abgespaltene Halogen mit Hydroxylionen in Reaktion tritt, nicht hingegen mit Wasserstoffionen.

Stellt man nun dem abgespaltenen Brom andere Stoffe zur Verfügung, mit denen es leicht reagiert, so ist anzunehmen, daß die Belichtung ebenfalls Zersetzung bewirken muß. Ich habe hiezu Alkohol als Flüssigkeit gewählt, welcher gegenüber den alkalischen Lösungen einen Nichtelektrolyten vorstellt.

Es wurde nun im

### Versuch XXVIII

Bromsilber unter Äthylalkohol ($C_2H_5OH$) der Belichtung ausgesetzt, um zu sehen, ob auch bei dieser Versuchsmethode eine Reduktion des Bromsilbers im Licht eintreten würde.

1 g Bromsilber wurde in bekannter Weise im Belichtungszylinder gefällt und die dabei als Nebenprodukt entstehende Kaliumnitratlösung mit so viel 96 prozentigem Alkohol versetzt, daß nach dem Auffüllen der Lösung bis zur Marke bei 50 $cm^3$ ein 30 prozentiger Alkohol resultierte.

Die Belichtungszeit betrug 5 Stunden.

Umstehende Versuchstabelle zeigt, daß eine Reduktion des Bromsilbers im Licht tatsächlich eintrat; das feste

## Tabelle 1.

| Versuchs-No. | Eingeführte Bromsilbermenge | Eingeführte Silbermenge | Eingeführte Brommenge | Belichtungszeit |
|---|---|---|---|---|
| XXVIII | 1 g | 0,5745 g | 0,4255 g | 5 Stunden |

## Tabelle 2.

| Versuchs-No. | Gewicht des Belichtungsproduktes | Bei der Bromgehaltsbestimmung des Alkohols erhaltene Silbermenge | Durch Berechnung erhaltene Brommenge im Alkohol |
|---|---|---|---|
| XXVIII | 0,9904 g | 0,0100 g | 0,0075 g |

## Tabelle 3.

| Versuchs-No. | Belichtungsprodukt | |
|---|---|---|
| | direkt gewogen | aus Bromsilber minus Bromverlust berechnet |
| XXVIII | 0,9904 g | 0,9925 g |

Belichtungsprodukt war von dunkelbrauner bis schwarzer Farbe, also äußerlich analog demjenigen, das bei Belichtung von Bromsilber unter Kalilauge bezw. Ammoniak auftritt.

Um den Alkohol bezüglich seines Bromgehaltes zu analysieren, wurde derselbe mit Kalilauge am Rückflußkühler 1 Stunde lang verseift; hierauf wurde mit Salpetersäure angesäuert und dann das Brom wie bisher gewichtsanalytisch (Wägungsform Silber) bestimmt. Die Analyse ergab für den Äthylalkohol einen Bromgehalt von ca. 8 mg.

Der Versuch hat gezeigt, daß der Alkohol, da er mit dem abgespaltenen Brom reagieren kann, ebenfalls die Zersetzung von Bromsilber im Licht fördert wie die Alkalien.

## VI. Belichtung von Bromsilber unter Kalilauge, Ammoniak bezw. Pottasche bei gleichzeitiger Gegenwart von Bromkaliumlösung.

Die Ergebnisse der Versuche mit Kalilauge haben zu der Überzeugung geführt, daß das von der Kalilauge aufgenommene Brom die weitere Zersetzung des Bromsilbers im Licht beeinträchtigt bezw. verhindert. Da unter den Produkten der Einwirkung des Broms auf die Kalilauge sich auch Kaliumbromid findet, so war es nicht unmöglich, daß auch das Bromid neben dem Hypobromit und Bromat einen verzögernden Einfluß auf die Zersetzung ausübt. Interessant war es daher noch Versuche mit Lösungen auszuführen, welche noch eine bestimmte Menge von Bromkalium enthielten.

Es wurden daher die gleichen Versuche, die unter Verwendung halb normaler Kalilauge, halb normalen Ammoniaks bezw. halb normaler Pottasche vorgenommen wurden, erweitert durch solche, welche schon vor Beginn der Belichtung Bromkalium in halb normaler Konzentration enthielten.

Die Kaliumbromidmengen dieser Lösungen sind allerdings gegenüber den bei den ersten Versuchen entstandenen anormal groß; da aber geprüft werden sollte, ob überhaupt

ein Einfluß des Bromids besteht, war es am einfachsten gleich eine verhältnismäßig große Bromkaliummenge zu verwenden, damit der Unterschied sich möglichst auffallend zeigen konnte.

Als Belichtungszeit wurde jeweils die Zeit gewählt, nach welcher zufolge früherer Versuche — bei Abwesenheit des Bromkaliumgehaltes — der Gleichgewichtszustand in der Zersetzung des Bromsilbers im Licht unter den genannten Lösungen eingetreten war (also $2^1/_2$ Stunden, bezw. 6 Stunden, bezw. 10 Stunden).

Natürlich konnte bei diesen Versuchen der Bromverlust des eingeführten Bromsilbers nicht durch Bestimmung des Bromgehaltes der jeweiligen Lösung, unter welcher die Belichtung erfolgte, ermittelt werden; denn der Verlust des Bromsilbers an Brom durch Belichtung war im Vergleich zu dem schon vor der Lichteinwirkung in den Lösungen vorhandenen Bromgehalt verschwindend klein. Als Maßstab für den Bromverlust des belichteten Bromsilbers diente daher lediglich das Gewicht des Belichtungsproduktes.

Die Oxydations-Potentiale der bromierten Lösungen wurden nach jeder Belichtung gemessen (nach früher besprochener Methode) und in den Versuchstabellen aufgeführt.

Aus der Tabelle des

Versuchs XXIX,

in welchem 1 g Bromsilber unter $^n/_2$KOH, $^n/_2$KBr belichtet wurde, ergibt sich für das Bromsilber nach dreistündiger Belichtung ein Verlust an Brom von nur 0,0029 g; vergleichen wir damit den Bromverlust, der bei Abwesenheit von Bromkalium bei Belichtung von 1 g Bromsilber unter halb normaler Kalilauge eingetreten war, so ergibt sich folgende Gegenüberstellung:

| 3stündige Belichtung von 1 g Bromsilber unter | |
|---|---|
| $^n/_2$ KOH | $^n/_2$KOH, $^n/_2$KBr |
| Durch Lichtwirkung aus dem Bromsilber abgespaltenes Brom | |
| 0,0092 g = 2,16 % Versuch XV, 6 | 0,0029 g = 0,68 % Versuch XXIX |

## Tabelle 1.

| Versuchs-No. | Eingeführte Bromsilbermenge | Eingeführte Silbermenge | Eingeführte Brommenge | Belichtungszeit |
|---|---|---|---|---|
| XXIX | 1 g | 0,5745 g | 0,4255 g | 3 Stunden |

## Tabelle 2.

| Versuchs-No. | Gemessenes Oxydationspotential | Gewicht des Belichtungsproduktes | Berechneter Bromverlust des Bromsilbers |
|---|---|---|---|
| XXIX | $^n/_2$KOH, $^n/_2$KBr, Br \| Pt ← +0.835 Volt | 0,9971 g | 0,0029 g |

d. h. die durch das Licht in angegebener Zeit in Freiheit gesetzte Brommenge beträgt nur ca. $^1/_3$ derjenigen Brommenge, die bei Abwesenheit des Bromkaliumgehaltes durch das Licht aus dem Bromsilber abgespalten wird.

### Versuch XXX.

Ganz ähnlich gestalten sich die Verhältnisse bei Belichtung von 1 g Bromsilber unter halb normalem Ammoniak, das zugleich auch für Bromkalium halb normal ist. Hier tritt allerdings eine Komplikation ein dadurch, daß die Löslichkeit des Bromsilbers in dem bromkaliumhaltigen Ammoniak kleiner ist als in reinem Ammoniak, so daß die durch das bromkaliumhaltige Ammoniak gelöste Bromsilbermenge nicht aus den früheren Versuchen entnommen werden kann. Daher mußte die Menge des in 50 $cm^3$ $^n/_2NH_3$, $^n/_2KBr$ in Lösung gehenden Bromsilbers durch eine Silbergehaltsbestimmung des Belichtungsproduktes ermittelt werden, um die Berechnung für die Menge des abgespaltenen Broms durchführen zu können. Wird nämlich der sich ergebende Silberverlust des Belichtungsproduktes auf Bromsilber umgerechnet und diese Silberbromidmenge zum Gewicht des Belichtungsproduktes addiert, so ergibt sich durch Subtraktion der Summe von 1 g die an die Lösung abgegebene Brommenge.

Nun sei auf folgende Tabelle verwiesen:

| 6stündige Belichtung von 1 g Bromsilber unter | |
|---|---|
| $^n/_2$ $NH_3$ | $^n/_2$ $NH_3$, $^n/_2$ KBr |
| Durch Lichtwirkung aus dem Bromsilber abgespaltenes Brom: | |
| 0,0089 g = 2,12 % Versuch XIX | 0,0031 g = 0,73 % Versuch XXX |

d. h. auch hier bewirkt die Gegenwart des Bromkaliums eine Verminderung der durch die Lichtwirkung aus dem Bromsilber freiwerdenden Brommenge. Während nämlich bei Abwesenheit des Bromkaliums durch sechsstündige Belichtung von 1 g Bromsilber an das Ammoniak 0,0089 g

## Tabelle 1.

| Versuchs-No. | Eingeführte Bromsilbermenge | Eingeführte Silbermenge | Eingeführte Brommenge | Belichtungszeit |
|---|---|---|---|---|
| XXX | 1 g | 0,5745 g | 0,4255 g | 6 Stunden |

## Tabelle 2.

| Versuchs-No | Gemessenes Oxydations-Potential | Gewicht des Belichtungsproduktes | Silbergehalt des Belichtungsproduktes |
|---|---|---|---|
| XXX | $^n/_2$ $NH_3$ \| $^n/_2$ KBr \| Br \| Pt ← + 0,553 Volt | 0,9938 g | 0,5727 g |

## Tabelle 3.

| Versuchs-No. | Silberverlust | Dem Silberverlust entsprechende Bromsilbermenge | Belichtungsprodukt plus gelöstes Bromsilber | Durch Belichtung aus dem Bromsilber abgespaltene Brommenge |
|---|---|---|---|---|
| XXX | 0,0018 g | 0,0031 g | 0,9969 g | 0,0031 g |

Brom abgegeben werden, beträgt diese Brommenge bei gleichzeitiger Gegenwart von halb normaler Bromkaliumlösung nur 0,0031 g, d. h. ca. $^1/_3$ der ersteren Brommenge.

### Versuch XXXI.

Es wurde 1 g Bromsilber 10 Stunden noch unter 50 cm³ einer Lösung von $^n/_2K_2CO_3$, $^n/_2$KBr belichtet.

Auch hier ist aus umstehender Versuchstabelle zu ersehen, daß die Gegenwart der halb normalen Bromkaliumlösung die durch das Licht in Freiheit gesetzte Brommenge auf ca. $^1/_3$ verringert. Es ergibt sich folgende Gegenüberstellung:

| 10stündige Belichtung von 1 g Bromsilber unter | |
|---|---|
| $^n/_2$ $K_2CO_3$ | $^n/_2K_2CO_3$, $^n/_2$KBr |
| Durch Lichtwirkung aus dem Bromsilber abgespaltenes Brom: | |
| 0,0070 g = 1,65 % Versuch XXV | 0,0027 g = 0,63% Versuch XXXI |

Das feste Belichtungsprodukt hatte auch hier (bei Bromkaliumzusatz) wieder eine schmutzig hellgrüne Farbe.

Die Versuche XXIX, XXX und XXXI zeigen also, daß die Gegenwart von Bromkalium in den verwendeten alkalischen Lösungen die Zersetzung des Bromsilbers im Licht sehr wesentlich verringert.

Die Oxydations-Potentiale der bromierten Lösungen (gemessen nach der Belichtung) liegen bei diesen Versuchen höher als bei den analogen Versuchen ohne Bromkalium, was natürlich durch die Anwesenheit dieses Körpers bedingt wird.

---

Ich habe bei früheren Versuchen die Vermutung ausgesprochen, daß die in den bromierten Lösungen von Kalilauge, Ammoniak und Pottasche auftretenden Oxydations-Potentiale in Beziehung stehen zur Zersetzung des Bromsilbers im Licht unter diesen Lösungen.

Es war daher interessant festzustellen, ob sich diese

Tabelle 1.

| Versuchs-No. | Eingeführte Bromsilbermenge | Eingeführte Silbermenge | Eingeführte Brommenge | Belichtungszeit |
|---|---|---|---|---|
| XXXI | 1 g | 0,5745 g | 0,4255 g | 10 Stunden |

Tabelle 2.

| Versuchs-No. | Gemessenes Oxydations-Potential | Gewicht des Belichtungsproduktes | Berechneter Bromverlust des Bromsilbers |
|---|---|---|---|
| XXXI | $^n/_2$ $K_2CO_3$ \| $^n/_2$ KBr Br \| Pt ← + 0,513 Volt | 0,9973 g | 0,0027 g |

Oxydations-Potentiale, welche unter dem Einfluß des Lichtes in den alkalischen Lösungen erzeugt werden, von denjenigen unterscheiden, welche sich ausbilden, wenn man diese Lösungen (50 $cm^3$ Volumen und gleiche Normalität vorausgesetzt) mit so viel elementarem Brom versetzt, als sie maximal durch Lichtwirkung aufgenommen haben.

Ferner war es wichtig, den Einfluß zu studieren, welchen die Gegenwart von Kaliumnitrat auf die Ausbildung dieser Potentiale ausübt, da ja bei den Belichtungsversuchen Kaliumnitrat (entstanden durch Umsetzung von Bromkalium und Silbernitrat) zugegen war.

Um diese Verhältnisse zu klären, unternahm ich die

### Versuche XXXII—XXXIV.

Ich stellte mir ein Bromwasser dar, welches in 5 $cm^3$ genau 0,0020 g Brom enthielt (auf titrimetrischem Wege geprüft!). Durch Abmessen eines bestimmten Volums dieses Bromwassers und Zugabe zu den Kalilauge-, Ammoniak- bezw. Pottaschelösungen konnte ich letzteren den gewünschten, zum Vergleich benötigten Bromgehalt geben.

Außerdem wurde, um den Einfluß des Kaliumnitrats zu ersehen, in den Versuchen XXXIIb, XXXIIIb bezw. XXXIVb die Kalilauge-, Ammoniak- bezw. Pottaschelösung auch noch mit 0,5385 g Kaliumnitrat, d. h. mit der bei Fällung von 1 g Bromsilber aus Silbernitrat und Bromkalium als Nebenprodukt entstehenden Salpetermenge, versetzt.

Das Volumen dieser mit Brom versetzten alkalischen Lösungen betrug bei allen Versuchen nach Zugabe des Bromwassers 50 $cm^3$.

Die Oxydations-Potentiale wurden wie früher nach der Kompensationsmethode ermittelt und auf die Wasserstoffelektrode als Nullelektrode bezogen. Die umstehende Tabelle gibt weiteren Aufschluß.

Zunächst zeigt sich, daß die Gegenwart von Kaliumnitrat keinen wesentlichen Einfluß auf die Größe der auftretenden Potentiale ausübt. Etwas Analoges wurde auch schon durch Versuch VIII festgestellt, welcher ergab, daß die Gegenwart von Kaliumnitrat im Belichtungsgefäß auf

# VII. Potential-Vergleiche.

## Versuche XXXII—XXXIV.

| Oxydations-Potentiale hervorgerufen | | |
|---|---|---|
| durch Belichtung (Gegenwart von Kaliumnitrat) | durch elementares Brom | |
| | a) ohne Kaliumnitrat | b) mit 0,5385 g Kaliumnitrat |
| $^n/_2$ KOH \| 0,0092 g Br \| Pt | $^n/_2$ KOH \| 0,0092 g Br \| Pt | $^n/_2$ KOH \| 0,0092 g Br \| Pt |
| ← | ← | ← |
| + 0,246 Volt | + 0,953 Volt | + 0,973 Volt |
| $^n/_2$ $NH_3$ \| 0,0089 g Br \| Pt | $^n/_2$ $NH_3$ \| 0,0089 g Br \| Pt | $^n/_2$ $NH_3$ \| 0,0089 g Br \| Pt |
| ← | ← | ← |
| + 0,347 Volt | + 0,873 Volt | + 0,853 Volt |
| $^1/_1$ n$K_2CO_3$ \| 0,0085 g Br \| Pt | $^1/_1$ n$K_2CO_3$ \| 0,0085 g Br \| Pt | $^1/_1$ n$K_2CO_3$ \| 0,0085 g Br \| Pt |
| ← | ← | ← |
| + 0,533 Volt | + 1,153 Volt | + 1,153 Volt |

die Zersetzung des Bromsilbers im Licht unter Kalilauge nur von untergeordneter Bedeutung war. (Die Brommenge, welche in diesem Versuch an die halb normale Kalilauge abgegeben wurde, war nur um weniges geringer als bei den Versuchen, bei welchen Kaliumnitrat nicht zugegen war).

Überraschend ist aber, daß die durch direkte Bromzugabe erzeugten Oxydations-Potentiale der bromierten Lösungen wesentlich höher liegen als die durch Abspaltung gleicher Brommengen aus Bromsilber durch das Licht hervorgerufenen Potentiale. Eine sichere Erklärung für diese Erscheinung kann ich leider nicht geben: Es ist wohl kaum anzunehmen, daß hiebei Temperatur- und Konzentrationsverhältnisse eine Rolle spielen; einen Einfluß könnte wohl der Luftsauerstoff haben. Gar nicht ausgeschlossen ist aber, daß die großen Verschiedenheiten der Oxydations-Potentiale davon herrühren, daß die Zusammensetzung der belichteten, bezw. direkt hergestellten bromhaltigen Lösungen nicht vollkommen übereinstimmen: daß beispielsweise das Hypobromit in den belichteten Lösungen infolge der langen Dauer der Belichtung sich zum Teil zersetzt hat und in Bromat und Bromid übergegangen ist.

Es ist nämlich bei den Versuchen XXXII—XXXIV zu berücksichtigen, daß der gesamte Bromgehalt in konzentrierter Lösung in einem Augenblick zugegeben wurde, während bei der Zersetzung des Bromsilbers im Licht unter den genannten Lösungen die Bromaufnahme viel langsamer, d. h. in einem Zeitraum von 3—10 Stunden erfolgte. Ferner ist bezüglich des Sauerstoffes zu bedenken, daß die Versuche XXXII—XXXIV in offenen Gefäßen ausgeführt wurden, während die Reduktion des Bromsilbers im Licht in einem verschlossenen Glaszylinder erfolgte. Man kann wohl annehmen, daß durch die Verschiedenheit des Sauerstoffgehaltes ziemliche Änderungen der in den Versuchen XXXII—XXXIV gemessenen Potentiale zustande kommen.

Um wenigstens einen Einblick in diese Dinge zu ge-

winnen, war es nötig eine Versuchsreihe anzustellen, bei welcher nun die in den Flüssigkeiten auftretenden, durch die Belichtung erzeugten Produkte ihrer Art und Menge nach bestimmt wurden.

## VIII. Untersuchung der bei Reduktion von Bromsilber im Licht unter Kalilauge, Ammoniak bezw. Pottasche entstehenden flüssigen Belichtungsprodukte.

Bei allen bisherigen Belichtungen von Bromsilber unter alkalischen Lösungen wurde lediglich bestimmt, welche Brommenge durch Lichtwirkung aus dem Bromsilber abgespalten wird, bezw. welche Zusammensetzung das feste (dunkle) Belichtungsprodukt aufweist. Die Frage, in welcher Form das abgespaltene Brom von der Kalilauge, dem Ammoniak bezw. der Pottasche aufgenommen wird, blieb unbeantwortet.

Es kann angenommen werden, daß das durch die Lichtwirkung aus dem Bromsilber in Freiheit gesetzte Brom in Hypobromit bezw. Bromat und Bromid übergeht. Die Untersuchung hatte sich also auf die Bestimmung der Mengenverhältnisse von Hypobromit bezw. Bromat und Bromid zu erstrecken. Dazu konnten nur titrimetrische Bestimmungsmethoden zur Verwendung kommen.

Ich ging nun zunächst bei

Versuch XXXV

darauf aus, die bei Belichtung von 1 g Bromsilber unter 50 $cm^3$ halb normaler Kalilauge entstehende Kaliumbromatmenge zu ermitteln.

Der Gang der Analyse, den ich nach einigen Vorversuchen schließlich einhielt, war folgender:

Nach beendeter Belichtung wurde das feste Belichtungsprodukt abfiltriert und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion ausgewaschen. Das Filtrat wurde zunächst zur Zerstörung des vorhandenen Hypobromits mit Wasser-

## Tabelle 1.

| Versuchs-No. | Eingeführte Bromsilbermenge | Eingeführte Silbermenge | Eingeführte Brommenge | Belichtungszeit |
|---|---|---|---|---|
| XXXV | 1 g | 0,5745 g | 0,4255 g | 3 Stunden |

## Tabelle 2.

| Versuchs-No. | Gewicht des Belichtungsproduktes | Zur Titration auf Bromat verbrauchtes Natriumthiosulfat (abzüglich des mit Jod zurücktitrierten) | Die dieser Natriumthiosulfatmenge entsprechende Kaliumbromatmenge | Als Bromat vorhandenes Brom |
|---|---|---|---|---|
| XXXV | 0,9902 g | 2 $cm^3$ $^n/_{100}$ $Na_2S_2O_3$ | 0,0006 g | 0,0003 g |

stoffsuperoxyd versetzt, einige Stunden stehen gelassen und das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd hierauf durch Kochen zerstört. In der Lösung befindet sich das Brom dann nur mehr in Form von Bromat bezw. von Bromid. Um ersteres zu bestimmen, versetzte ich die Lösung nach vollständigem Erkalten mit überschüssigem Jodkalium und mit Salzsäure und ließ sie einige Stunden stehen.

Das freigewordene Jod wurde mit hundertel-normaler Lösung von Natriumthiosulfat und Rücktitration mit einer auf die Natriumthiosulfatlösung eingestellten Jodlösung unter Zugabe von Stärkekleister bestimmt.

Die Versuchsresultate sind aus beigegebener Tabelle ersichtlich.

Aus derselben ergibt sich, daß nur ca. 0,0003 g Brom als Bromat von der Kalilauge aufgenommen wurde. Berücksichtigt man, daß bei der Bromatbildung gleichzeitig fünfmal so viel Brom in Form von Bromid gebunden wird, so ergibt sich, daß noch $5 \cdot 0{,}0003$ g $= 0{,}0015$ g Brom als Kaliumbromid zugegen sein muß. Nun beträgt aber nach früheren Versuchen der Bromverlust des Bromsilbers bei Belichtung unter halb normaler Kalilauge ca. 9 mg. Es läßt sich daher vermuten, daß der größere Teil des bei der Reduktion von Bromsilber im Licht unter Kalilauge freiwerdenden Broms in Form von Hypobromit von der Kalilauge aufgenommen wird.

Zunächst führte ich

### Versuch XXXVI

unter den gleichen Bedingungen als Kontrolle für Versuch XXXV aus.

Umstehende Tabelle gibt Aufschluß über diesen Versuch, welcher, wie zu erwarten war, mit Versuch XXXV sehr gut übereinstimmt.

Es zeigt sich, daß in der Tat bei Belichtung von Bromsilber unter Kalilauge nur sehr wenig Kaliumbromat entsteht, trotzdem die Belichtung lange Zeit dauert und im Licht sich Hypobromite leicht zersetzen.

Um nun zu ermitteln, welche Hypobromitmenge bei

Tabelle 1.

| Versuchs-No. | Eingeführte Bromsilbermenge | Eingeführte Silbermenge | Eingeführte Brommenge | Belichtungszeit |
|---|---|---|---|---|
| XXXVI | 1 g | 0,5745 g | 0,4255 g | 3 Stunden |

Tabelle 2.

| Versuchs-No. | Gewicht des Belichtungsproduktes | Zur Titration auf Bromat verbrauchtes Natriumthiosulfat (abzüglich des mit Jod zurücktitrierten) | Die dieser Natriumthiosulfatmenge entsprechende Kaliumbromatmenge | Als Bromat vorhandenes Brom |
|---|---|---|---|---|
| XXXVI | 0.9908 g | 2,5 $cm^3$ $^n/_{100}$ $Na_2S_2O_3$ | 0,0007 g | 0,0003 g |

Belichtung von Bromsilber unter Kalilauge entsteht, unternahm ich

Versuch XXXVII.

1 g Bromsilber, im Belichtungszylinder gefällt, wurde unter 50 $cm^3$ halb normaler Kalilauge bis zum Eintritt des Gleichgewichtszustandes, also 3 Stunden lang, belichtet. Hierauf trennte ich wie früher das feste Belichtungsprodukt durch Filtrieren und Auswaschen von der bromierten Kalilauge.

Um letztere auf ihren Gehalt an Hypobromit zu prüfen, wendete ich die Methode von Penot an (Miller und Kiliani, Analytische Chemie, Seite 429).

Die Methode beruht darauf, daß Kaliumarsenit durch Hypobromit zu arsensaurem Kalium oxydiert wird:

$$K_2H\,As\,O_3 + KO\,Br = K_2\,H\,As\,O_4 + K\,Br$$

Ein Molekül arsenige Säure entspricht daher einem Molekül Hypobromit.

Ich versetzte daher die bromierte Kalilauge mit einer abgemessenen, überschüssigen Menge zehntel-normaler Lösung von arsenigsaurem Kalium, neutralisierte die überschüssige Kalilauge vorsichtig mit Salzsäure und fügte der Lösung Natriumbikarbonatlösung hinzu.

Schließlich wurde die überschüssige arsenige Säure mit einer auf dieselbe eingestellten zehntel-normalen Jodlösung zurücktitriert.

Die Resultate dieses Versuchs XXXVII sind aus umstehender Tabelle ersichtlich.

Nach dem Ergebnis der Analyse finden sich 0,0028 g Brom in Form von Hypobromit; die gleiche Brommenge wurde für die Bildung von Bromid verbraucht. Es berechnet sich also ein Gesamtbromgehalt der bromierten Kalilauge zu: 0,0056 g + 0,0018 g = 0,0074 g Brom, ein Wert, der ziemlich nahe liegt dem bei früheren Versuchen erhaltenen.

Da sich derartig geringe Mengen von Bromat bezw. Hypobromit nicht mit genügender Sicherheit bestimmen lassen, so führte ich zur Kontrolle

Tabelle 1.

| Versuchs-No. | Eingeführte Bromsilbermenge | Eingeführte Silbermenge | Eingeführte Brommenge | Belichtungszeit |
|---|---|---|---|---|
| XXXVII | 1 g | 0,5745 g | 0,4255 g | 3 Stunden |

Tabelle 2.

| Versuchs-No. | Gewicht des Belichtungsproduktes | Das vorhandene Hypobromit konnte oxydieren | Die dieser Menge arseniger Säure entsprechende Hypobromitmenge | In Form von Hypobromit vorhandenes Brom |
|---|---|---|---|---|
| XXXVII | 0,9916 g | 0,7 $cm^3$ $^n/_{10}$ $As_2O_3$ | 0,0047 g KOBr | 0,0028 g |

Tabelle 1.

| Versuchs-No. | Eingeführte Bromsilbermenge | Eingeführte Silbermenge | Eingeführte Brommenge | Belichtungzeit |
|---|---|---|---|---|
| XXXVIII | 1 g | 0,5745 g | 0,4255 g | 3 Stunden |

Tabelle 2.

| Versuchs-No. | Gewicht des Belichtungs-produktes | Das vorhandene Hypobromit konnte oxydieren | Die dieser Menge arseniger Säure entsprechende Hypobromit-menge | In Form von Hypobromit vorhandenes Brom |
|---|---|---|---|---|
| XXXVIII | 0,9917 g | 0,6 $cm^3$ n/10 $As_2O_3$ | 0,0041 g KOBr | 0,0024 g |

Versuch XXXVIII

aus. Die Resultate, welche aus beigegebener Tabelle zu entnehmen sind, stimmen mit denen von Versuch XXXVII gut überein.

Aus den Versuchen XXXV—XXXVIII ergibt sich nun, daß bei Belichtung von Bromsilber unter Kalilauge sowohl Bromat als Hypobromit neben Bromid entstehen und zwar bildet sich ca. 8—9 mal so viel Hypobromit als Bromat. Es folgt daraus, daß die Zersetzung des Hypobromits bei der Belichtung nur eine außerordentlich geringe ist.

---

Außerdem wurden auch noch zwei Versuche ausgeführt, bei denen die in Ammoniaklösung entstehenden Bromverbindungen durch Titration bestimmt wurden.

Zunächst wollte ich untersuchen, ob bei Belichtung von Bromsilber unter Ammoniak Ammoniumhypobromit entsteht; ich unternahm daher

Versuch XXXIX,

in welchem 1 g Bromsilber, im Belichtungszylinder gefällt, unter 50 $cm^3$ halb normalem Ammoniak 6 Stunden d. i. die Zeit, nach welcher der Gleichgewichtszustand sicher eingetreten ist, belichtet wurde. Zur Ermittelung des Hypobromitgehaltes des bromierten Ammoniaks fand mit kleinen Änderungen wieder die Titration mit arsenigsaurem Kalium Anwendung.

Das vom festen Belichtungsprodukt getrennte bromierte Ammoniak versetzte ich mit einem Überschuß von arsenigsaurem Kalium und ließ es so einige Stunden stehen. Hierauf vertrieb ich durch Kochen das überschüssige Ammoniak. Der Zusatz der arsenigen Säure mußte deshalb vor dem Vertreiben des Ammoniaks durch Kochen gemacht werden, damit nicht etwa beim Erhitzen das wäßrige Ammoniak Hypobromit zu Bromid reduzieren würde:

$$3\ NH_4\,O\,Br + 2\ NH_3 = 3\ NH_4\,Br + 3\ H_2\,O + N_2$$

Beim Erhitzen trübte sich die bromierte Lösung infolge der Abscheidung des vom Ammoniak gelösten Bromsilbers. Die überschüssige arsenige Säure wurde wie früher bei

Tabelle 1.

| Versuchs-No. | Eingeführte Bromsilbermenge | Eingeführte Silbermenge | Eingeführte Brommenge | Belichtungszeit |
|---|---|---|---|---|
| XXXIX | 1 g | 0,5745 g | 0,4255 g | 6 Stunden |

Tabelle 2.

| Versuchs-No. | Gewicht des Belichtungsproduktes | Zum bromierten Ammoniak zugesetzte arsenige Säure | Zur Rücktitration der arsenigen Säure verwendete Jodlösung | Berechnete Ammonium-Hypobromitmenge |
|---|---|---|---|---|
| XXXIX | 0,9777 g | 6,2 $cm^3$ $^n/_{10}$ $As_2O_3$ | 6,25 $cm^3$ $^n/_{10}$ Jodlösung | 0 g |

Gegenwart von Mononatriumkarbonat ($NaHCO_3$) mit Jodlösung zurücktitriert.

Die beigegebene Tabelle enthält die Versuchsdaten und -Resultate.

Aus derselben ist ersichtlich, daß Hypobromit nicht nachzuweisen war, d. h. daß bei Belichtung von Bromsilber unter Ammoniak Ammoniumhypobromit nicht entsteht.

---

Die Menge des Bromats, welches sich im Ammoniak bei der Belichtung bildet, wurde durch

Versuch XL

bestimmt.

Belichtet wurde wieder 1 g Bromsilber unter 50 $cm^3$ halb normalem Ammoniak. Die Belichtungszeit betrug 6 Stunden.

Die Titration der bromierten ammoniakalischen Lösung auf Bromat führte ich in folgender Weise aus: Ich trug die ammoniakalische Lösung unter Rühren in eine salzsaure Kaliumjodidlösung ein und ließ sie dann mehrere Stunden stehen. Auch hier fand die Zersetzung der ammoniakalischen Bromsilberlösung unter Abscheidung von Bromsilber statt. Das durch die überschüssige Salzsäure frei gemachte Jod wurde dann mit einer Lösung von zehntelnormalem Natriumthiosulfat im Überschuß versetzt und nach Zugabe von Stärkekleister mit zehntel-normaler Jodlösung der Überschuß des angewendeten Natriumthiosulfats zurücktitriert.

Bei der Herstellung der salzsauren Kaliumjodidlösung aus Salzsäure und Jodkaliumlösung mußten beide Lösungen zuerst durch Einleitung von Wasserstoffgas vom Luftsauerstoff befreit und dann unter Rühren und weiterem Einleiten von Wasserstoff zusammengegeben werden, damit sich nicht Jod ausscheidet, wodurch das Resultat der Titration zu hoch werden würde.

Die Ergebnisse dieses Versuches XL sind in der umstehenden Tabelle vereinigt.

Es zeigt sich, daß die bei Belichtung von 1 g Brom-

Tabelle 1.

| Versuchs-No. | Eingeführte Bromsilbermenge | Eingeführte Silbermenge | Eingeführte Brommenge | Belichtungszeit |
|---|---|---|---|---|
| XL | 1 g | 0,5745 g | 0,4255 g | 6 Stunden |

Tabelle 2.

| Versuchs-No. | Gewicht des Belichtungsproduktes | Zur Titration auf Bromat verwendetes Natriumthiosulfat (abzüglich des mit Jodlösung zurücktitrierten) | Die dieser Thiosulfatmenge entsprechende Ammoniumbromatmenge | In Form von Bromat vorhandenes Brom |
|---|---|---|---|---|
| XL | 0,9783 g | 1,1 $cm^3$ $^n/_{10}$ $Na_2S_2O_3$ | 0,0027 g | 0.0015 g |

silber unter 50 cm³ halb normalem Ammoniak gebildete Ammoniumbromatmenge 0,0015 g Brom enthielt. Die fünffache Menge Brom 5.0,0015 g = 0,0075 g Brom wurde gleichzeitig zur Bildung von Ammoniumbromid verwendet, so daß sich ergibt:

Im Ammoniak als Bromat vorhandenes Brom 0,0015 g
„ „ „ Bromid „ „ 0,0075 g
in Summa: 0,0090 g

Diese Brommenge stimmt mit den Versuchen XIX und XX, bei welchen lediglich ermittelt wurde, wie viel Brom durch die Lichtwirkung in das Ammoniak übergeht, sehr gut überein.

Es zeigt sich also bei Kalilauge und Ammoniak insofern ein charakteristischer Unterschied, als daß das Brom von der Kalilauge hauptsächlich in Form von Hypobromit, von der Ammoniaklösung dagegen in Form von Bromat aufgenommen wird. Dieser Unterschied kann natürlich nur davon herrühren, daß Ammonium-Hypobromit im Lichte sehr unbeständig ist und in Bromat unter gleichzeitiger Bildung entsprechender Bromidmengen übergeht.

Es sei übrigens noch darauf hingewiesen, daß bei den Versuchen XXXIX und XL die Gewichte der festen Belichtungsprodukte sehr gut mit denen bei den früheren Versuchen ermittelten übereinstimmen, so daß die gezogenen Schlußfolgerungen als vollkommen richtig zu bezeichnen sind.

# Schlußwort.

Wird Bromsilber unter Kalilauge, Ammoniak bezw. Pottasche belichtet, so tritt zwischen den Substanzen Bromsilber, Belichtungsprodukten und alkalischer Lösung bei ausreichender Dauer der Belichtung ein Gleichgewichtszustand ein. Das Bromsilber gibt hierbei einen bestimmten (maximalen) Teil seines Broms an die alkalische Lösung ab und damit kommt die Reaktion zum Stillstand.

Die von den alkalischen Lösungen maximal aufgenommenen Brommengen sind etwas verschieden, je nach der Hydroxylionen-Konzentration der Lösung; am stärksten ist die Bromabgabe unter Kalilauge, etwas schwächer unter Ammoniak und am geringsten unter Pottasche.

Bei Verwendung von Ammoniak als brombindendes Mittel bildet sich überdies durch Lösen von Bromsilber noch eine für Licht unempfindliche ammoniakalische Bromsilberlösung. Das aus dem Bromsilber durch die Lichtwirkung abgespaltene Brom wird von der Kalilauge als Bromat bezw. Hypobromit neben Bromid, vom Ammoniak als Bromat neben Bromid aufgenommen. Die Zersetzungsvorgänge sind von der Menge des dem Lichte ausgesetzten Bromsilbers wenig beeinflußt; ob die Potentiale der Belichtungsprodukte eine Rolle spielen, konnte mit Sicherheit allerdings nicht entschieden werden.

Wird das eingetretene Gleichgewicht dadurch gestört, daß zum festen, dunklen Belichtungsprodukt neue nicht bromierte Lösungen zugegeben werden, so erfolgen bei

wiederholter Belichtung weitere Bromverluste seitens des festen Belichtungsproduktes; doch werden diese Bromverluste bei späteren Belichtungen geringer.

Das feste Belichtungsprodukt besteht bei Belichtung von Bromsilber unter halb normalen Lösungen von Ätzkali, Ammoniak bezw. Pottasche nur aus Silber und Brom. Bei Verwendung von normaler Kalilauge konnte ich auch geringe Mengen von Silberoxyd im Belichtungsprodukt nachweisen, entstanden durch teilweise chemische Umsetzung von Bromsilber mit Kalilauge.

Die Gegenwart von halogenfreien Oxydationsmitteln, z. B. von Kaliumnitrat, hat auf die Zersetzung von Bromsilber im Licht unter alkalischen Lösungen den Einfluß, daß die vom Bromsilber abgegebenen Brommengen etwas kleiner werden; führt man hingegen in die alkalischen Lösungen durch Zugabe von Bromkalium Bromionen ein, so wird die Reduktion des Bromsilbers im Licht unter den genannten Lösungen wesentlich verringert.

Damit die Zersetzung von Bromsilber im Licht unter Lösungen stattfindet, ist es notwendig das abgespaltene Brom zu absorbieren. Bei Belichtung unter Kalilauge, Ammoniak und Pottasche sind es die Hydroxylionen, die mit dem Brom in Reaktion treten. Bei Verwendung von Schwefelsäure zeigt sich daher, daß eine nennenswerte Abspaltung von Brom nicht stattfindet; hingegen erfolgt eine solche auch unter Alkohol, da dieser Brom aufnimmt.

# Register.


| | Seite |
|---|---|
| Einleitung . . . . . | 1—8 |
| I. Belichtung von Bromsilber unter Kalilauge . . | 9—44 |
| II. Belichtung von Bromsilber unter Ammoniak . | 44—53 |
| III. Belichtung von Bromsilber unter Pottasche . . | 53—64 |
| IV. Belichtung von Bromsilber unter Schwefelsäure | 64—66 |
| V. Belichtung von Bromsilber unter Äthylalkohol | 66—68 |
| VI. Belichtung von Bromsilber unter Kalilauge, Ammoniak- bezw. Pottaschelösung bei gleichzeitiger Gegenwart von Bromkaliumlösung . . | 68—74 |
| VII. Potential-Vergleiche . . . . . | 76—78 |
| VIII. Untersuchung der bei Belichtung von Bromsilber unter Kalilauge bezw. Ammoniak auftretenden flüssigen Belichtungsprodukte . . . | 78—89 |
| Schlußwort . . . . . | 90—91 |